

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

LIBEREC 2012

BARBORA VALAPKOVÁ

Technická univerzita v Liberci

Fakulta textilní

Katedra textilních materiálů

Bakalářský studijní program: Textil - B3107

Studijní obor: Textilní materiály a zkušebnictví

Kód oboru: 3107R011

Název bakalářské práce:

KOMPLEMENTÁRNÍ KOLORIMETRIE ROZTOKŮ

COMPLEMENTARY COLORIMETRY OF SOLUTIONS

588

Autor: Barbora Valapková

Vedoucí práce: Doc. Ing. Michal Vik, Ph.D

Konzultant: Ing. Martina Viková, Ph.D

Počet stran: 62

Počet obrázků: 15

Počet tabulek: 8

Počet grafů: 17

Počet zdrojů: 27

V Liberci dne: 9.5.2012

P r o h l á š e n í

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL. V tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím této bakalářské práce.

V Liberci dne: 9.5.2012

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce **Doc. Ing. Michalu Vikovi, Ph.D**, za odborné vedení a za předávání cenných informací a rad v průběhu celé práce.

Děkuji **Ing. Martině Vikové, Ph.D** za pomoc a cenné informace.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá studiem transmisních a absorpčních spekter disperzních barviv a olivových olejů. Barviva byla měřena v různých koncentracích, přičemž byly pozorovány rozdíly mezi totální a regulární transmisí. K měření bylo použito několik přístrojů, u kterých se dále porovnávala jejich shoda.

KLÍČOVÁ SLOVA

spektrofotometrie, transmise, absorbance, disperze, filtr, olivový olej

ANOTATION

The bachelor work is engaged in study of transmission and absorption spectra of disperse dyes and olive oils. Dyes were measured at different concentrations while differences were observed between the total and regular transmission. The measurement was used in several devices which are then compared to their match.

KEY WORDS

spectrophotometry, transmission, absorption, dispersion, filter, olive oils

SEZNAM ZKRATEK

VIS	Viditelné spektrum
UV	Ultrafialové spektrum
Disp.	Disperzní
SF600	Spectraflash 600
SF500	Spectraflash 500
CS5	ACS CS5 Chromasensor
RT	Regulární transmise
TT	Totální transmise
Tab.	Tabulka
Obr.	Obrázek
Elmag.	Elektromagnetický
L-B	Lambert-Beerův Zákon
Tzv.	Takzvané
Resp.	Respektive
K/S	Kubelka-Munkova funkce
S-G	Ostacetová námořnická modř S-G
P2G	Ostacetová červeň P2G
E-LR	Ostacetová žlut' E-LR
FFB	Ostanthrenová b. zeleň FFB
EV	Extra virgin
Apod.	A podobně

Obsah

I. Teoretická část

1.	Úvod	9
2.	Základní pojmy	10
2.1	Vlastnosti elektromagnetického záření	10
2.2	Fyzikální základ barevnosti	12
3.	Kolorimetrie a spektrofotometrie	15
3.1	CIE systém	15
3.1.1	$L^* a^* b^*$	18
3.1.2	Diference CIE $L^* a^* b^*$	20
3.2	Zákon Lambert - Beerův	21
3.2.1.	Faktory ovlivňující Lambert - Beerův zákon	22
3.3	Kubelka–Munkova funkce	23
3.4	Turbidimetrie a nefelometrie	23
3.5	Spektrofotometrie v potravinářství	24
3.5.1	Složení olivových olejů	25
3.5.2	Kvalita olivových olejů	25
3.6	Měření roztoků	27
4.	Molekulová absorpční spektrofotometrie	29
4.1	Absorpční spektra	29
4.2	Přístroje.....	31
4.3	Zdroje zářivé energie.....	32
4.4	Monochromátory, filtry	33
4.5	Kyvety.....	34
4.6	Metrologické vlastnosti	34

II. Experimentální část

5.	Porovnání absorpčních a transmisních spekter disperzních barviv	36
5.1	Disperzní barviva	36
5.2	Použité přístroje	37
5.3	Porovnávání roztoků s mikroskopickou disperzí	38
6.	Metrologická shoda přístrojů	42
7.	Výpočet odhadu koncentrace	52
8.	Spektrální a kolorimetrické studie.....	54
8.1	Studie olivových olejů	54
Závěr		58
Návrh dalšího postupu.....		60
Použitá literatura.....		61

1. Úvod

Svět, ve kterém žijeme, vnímáme pomocí našich pěti smyslů – zrak, chuť, sluch, hmat a čich, jejíž smysl je použit v detekci událostí a objektů kolem nás. Barva ve smyslu kolorimetrie, je smyslový počitek. Principiálně neexistuje možnost měřit počitky jakéhokoliv druhu, přesto je cílem kolorimetrie barvy měřit tzn. vystihnout je číslly v některém z kolorimetrických systémů a učinit je technicky zvládnutelné.

Mezi vědci a technology vzniká chybné pojetí, že barva je hlavním faktorem, který ovlivňuje výběr zákazníka. Barva je ve skutečnosti jen jedna z vlastností, podle které se zákazník při výběru produktů řídí. Roli hraje několik vzhledových vlastností. Je to v podstatě hierarchie, podle níž je řízeno pořadí důležitosti jednotlivých vlastností a prvků. Barva je prvořadý atribut, který se pojí s výběrem věcí, ovšem v kombinaci s tvarem, vůní, povrchovou strukturou apod.

Cíl práce je zaměřen na spektrofotometrické posouzení kvality potravin, resp. olivových olejů. Spektrofotometrií jsme schopni posuzovat a odhadovat fyzikální vlastnosti jednotlivých látek (kromě jejich hmotnosti, krystalické struktury apod.). Metoda se uplatňuje ve všech odvětvích, kde se provádí chemická analýza (klinické, chemické, potravinářské laboratoře).

I. Teoretická část

2. Základní pojmy

V oblasti kolorimetrie existují tři oblasti, které je třeba rozlišovat a znát jejich vzájemné vztahy. První a pro nás nejdůležitější pojetí je fyzikální (světelný barevný podnět a jeho spektrální složení), psychofyzikální (chromatičnost – barevná vlastnost světla) a psychosenzorická oblast (vlastní pojem barva).

2.1 Vlastnosti elektromagnetického záření

Podle kvantové teorie Maxe Plancka může těleso přijímat a odevzdávat energii po určitých dávkách, tzv. kvantech. Energie elementárního kvanta je úměrná kmitočtu elektromagnetického záření podle vztahu: /16/

$$\varepsilon = h \cdot \nu \quad (1)$$

h Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.S)

ν kmitočet (frekvence)

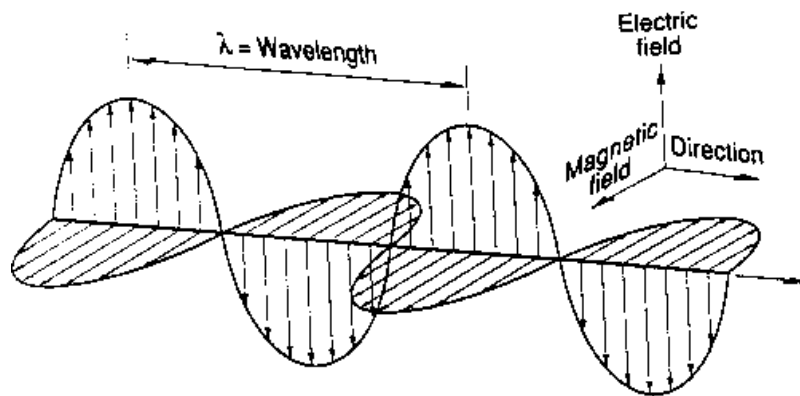
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

c rychlost světla ve vakuu ($2,9979 \cdot 10^8$ m/s)

λ vlnová délka

Vlnočet $\tilde{\nu}$ je odvozen od vlnové délky: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ (3)

Elektromagnetické spektrum je tvořeno několika druhy záření. Elmag. energie prochází prostorem rychlostí světla ve tvaru sinusových vln (obr. 2.1). /16/



Obr. 2.1 Elektromagnetické vlnění

Podle teorie o elmag. záření mají mikročástice duální – korpuskulárně vlnový charakter, tzn. schopnost se odrážet, lámat a ohýbat se. Každé mikročástici o hmotnosti m pohybující se rychlostí v přísluší vlna, jejíž délka je dána vztahem:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p} \quad (4)$$

λ vlnová délka

h Planckova konstanta

m hmotnost částice

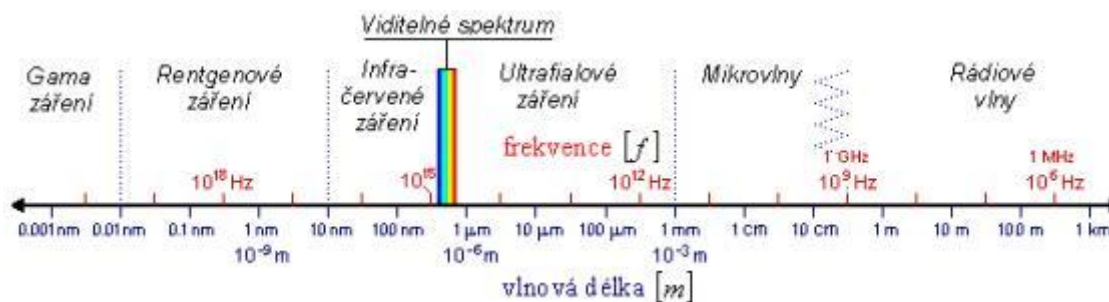
v rychlost částice

p hybnost

Z tohoto vztahu vyplývá, že čím větší je hybnost p , tím menší bude vlnová délka.

/1,16/

Elmag. spektrum je záření všech možných vlnových délek. Jelikož není možné přesně určit začátek a konec, můžeme si alespoň spektrum přibližně rozdělit na části (obr. 2.2). Viditelné spektrum je jen malá část, která je tvořena červenou, oranžovou, žlutou, zelenou, modrou a fialovou barvou. /1/



Obr. 2.2 Spektrum elektromagnetického záření

2.2 Fyzikální základ barevnosti

Barva je jen smyslový počitek. Principiálně neexistuje možnost měřit počitky jakýchkoliv druhů. I přes to, je cílem kolorimetrie barvy změřit, resp. vystihnout je čísla v některých z kolorimetrických systémů. Fyzikálně je počitek barvy určen spektrálním složením barevného podnětu – spektrálním složením záření vysílaného světelným zdrojem (emise), prošlého tělesem (transmise) nebo odraženého od povrchu (remise) – což je objektivně zjiřitelná a měřitelná fyzikální hodnota nemající žádný vztah k lidskému zrakovému orgánu.

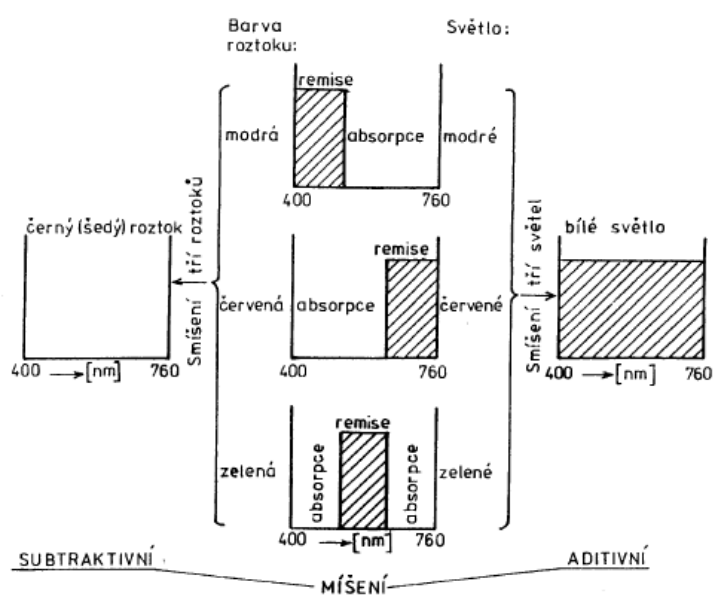
Lidské oko je schopno vnímat záření o vlnové délce od $380 - 760\text{ nm}$. Každé této vlnové délce náleží určitá spektrální barva. Tak, jak je uvedeno na obr. 2.4, můžeme obecně celý rozsah viditelného záření rozdělit. Nelze ale stanovit přesné hranice, kde určitá barevná oblast začíná a kde končí. Každý předmět má schopnost část záření absorbovat, část odrážet a tím se nám předmět jeví jako barevný. Předmět absorbuje z viditelného světla jen část záření o určité vlnové délce a záření ostatních vlnových délek, které vzorkem procházejí, se skládá v tzv. doplňkové (komplementární) zabarvení (tab. 2.1). Prakticky mohou nastat tři případy barevnosti. Pokud je veškeré záření absorbováno, předmět se jeví jako černý, pokud předmět veškeré záření odráží, výsledný vjem je barva bílá a v případě, kdy se část záření absorbuje a část odráží, jeví se předmět jako barevný. /1/

Každou barvu je možno napodobit aditivním smísením tří vhodných měrných světél kolorimetrické soustavy. Při aditivním mísení dochází ke sčítání remisních spekter jednotlivých barev, naopak při subtraktivním mísení se sčítají absorpční spektra. Na obr. 2.3 je uveden příklad aditivního i subtraktivního mísení. /1,18/

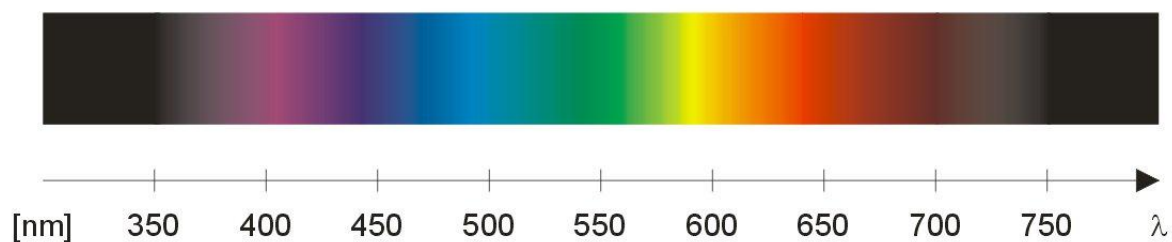
Jak je vidět na obrázku (obr. 2.3), kyvety jsou naplněny roztoky modrého, červeného a zeleného barviva. Při prosvícení těchto kyvet vznikne barevné světlo. Při aditivním mísení světél vznikne bílá barva, při mísení roztoků vzniká barva černá. /1/

Absorbované záření (nm)	Barva absorbovaného záření	Barva doplňková (komplementární)
400 - 435	Fialová	Žlutozelená
435 - 480	Modrá	Žlutá
480 - 490	Zelenomodrá	Oranžová
490 - 500	Modrozelené	Červenooranžová
500 - 560	Zelená	Purpurová
560 - 580	Zelenožlutá	Fialová
580 - 595	Žlutooranžová	Modrá
595 - 610	Červenooranžová	Zelenomodrá
620 - 760	Červená	Modrozelená

Tab. 2.1 Vlnové délky (nm) a barvy absorbované viditelného záření a příslušné barvy doplňkové /4/



Obr. 2.3 Znázornění aditivního a subtraktivního mísení /1/



Obr. 2.4 Barevné spektrum

Obr. 2.4 ukazuje barevné složení elektromagnetického záření. Každá barva je dána rozsahem vlnových délek:

Fialová (380-436 nm)

Modrá (436-495 nm)

Zelená (495-566 nm)

Žlutá (565-589 nm)

Oranžová (589-627 nm)

Červená (627-720 nm) /1/

3. Kolorimetrie a spektrofotometrie

Kolorimetrie je jedna z nejstarších metod využívajících viditelné spektrum. Veškerá měření absorpce je prováděna okem.

Spektrofotometrie se značně liší od vizuální kolorimetrie. Měření spekter probíhá ve viditelné i v ultrafialové oblasti. Spektrofotometrií se srovnává absorpce světla roztoků o neznámé koncentraci s roztoky o známé koncentraci. Měření vychází z Lambert-Beerova zákona.

3.1 CIE systém

Barevný prostor CIE (Commission Internationale d'Eclairage – Mezinárodní komise pro osvětlování) vychází ze soustavy RGB, u které se předpokládalo, že je možno pomocí tří vhodně zvolených měrných základních světél lze jejich aditivním mísením vzbudit vjem kterékoliv barvy. Měrná světla soustavy CIE jsou světla ireálná, fyzikálně nerealizovatelná. Kolorimetrická množství těchto měrných světél jsou měřítkem, pomocí něhož jsme schopni danou barvu charakterizovat. Lze to provést udáním množství jednotlivých barevných světél, které vzbuzují vjem měřené barvy nebo jejich poměrem. K plnému vystižení vjemu barvy je třeba jej charakterizovat třemi čísly a k jeho znázornění použít trojrozměrné prostorové zobrazení pomocí kolorimetrického prostoru X,Y a Z. Pro jednotkový trojúhelník platí: XYZ jsou trichromatické složky, které přesně charakterizují každou koloritu a xyz jsou trichromatické souřadnice. Pro tyto složky platí vztahy (v případě klasické kolorimetrie): /12/

$$X = k \int_{380}^{760} E_{\lambda} \cdot \beta_{\lambda} \cdot \overline{x_{\lambda}} \cdot d\lambda \quad (5)$$

$$Y = k \int_{380}^{760} E_{\lambda} \cdot \beta_{\lambda} \cdot \overline{y_{\lambda}} \cdot d\lambda \quad (6)$$

$$Z = k \int_{380}^{760} E_{\lambda} \cdot \beta_{\lambda} \cdot \overline{z_{\lambda}} \cdot d\lambda \quad (7)$$

k normalizační faktor
 E_λ poměrné spektrální složení světelné energie
 β_λ spektrální součinitel odrazu
 $\overline{x_\lambda}, \overline{y_\lambda}, \overline{z_\lambda}$... trichromatičtí členitelé /12/

V případě komplementární (doplňkové) kolorimetrie se výše uvedené rovnice nezabývají spektrálním součinitelem odrazu, nýbrž spektrálním součinitelem prostupu světla.

$$X = k \int_{380}^{760} E_\lambda \cdot \tau_\lambda \cdot \overline{x_\lambda} \cdot d\lambda \quad (8)$$

$$Y = k \int_{380}^{760} E_\lambda \cdot \tau_\lambda \cdot \overline{y_\lambda} \cdot d\lambda \quad (9)$$

$$Z = k \int_{380}^{760} E_\lambda \cdot \tau_\lambda \cdot \overline{z_\lambda} \cdot d\lambda \quad (10)$$

k normalizační faktor
 E_λ poměrné spektrální složení světelné energie
 τ_λ spektrální součinitel prostupu
 $\overline{x_\lambda}, \overline{y_\lambda}, \overline{z_\lambda}$ trichromatičtí členitelé /12/

Násobí se tedy spektrální součinitel prostupu/odrazu pro každou vlnovou délku nejen trichromatickým členitelem, ale i relativním spektrálním složením světelného zdroje. Osvětlující světelný zdroj je ten zdroj, při jehož osvětlení koloritu pozorujeme. Pozorujeme-li ji na slunečním světle nebo pod umělým osvětlením a nikoliv zdroj používaný při spektrofotometrickém měření. Spektrální vyjádření energie záření zdroje osvětlujícího předmět, má zásadní vliv na barevný vzhled předmětu.

V roce 1931 CIE transformovala RGB do nových souřadnic X, Y a Z. Pro trichromatické souřadnice platí tyto vzorce:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (11)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (12)$$

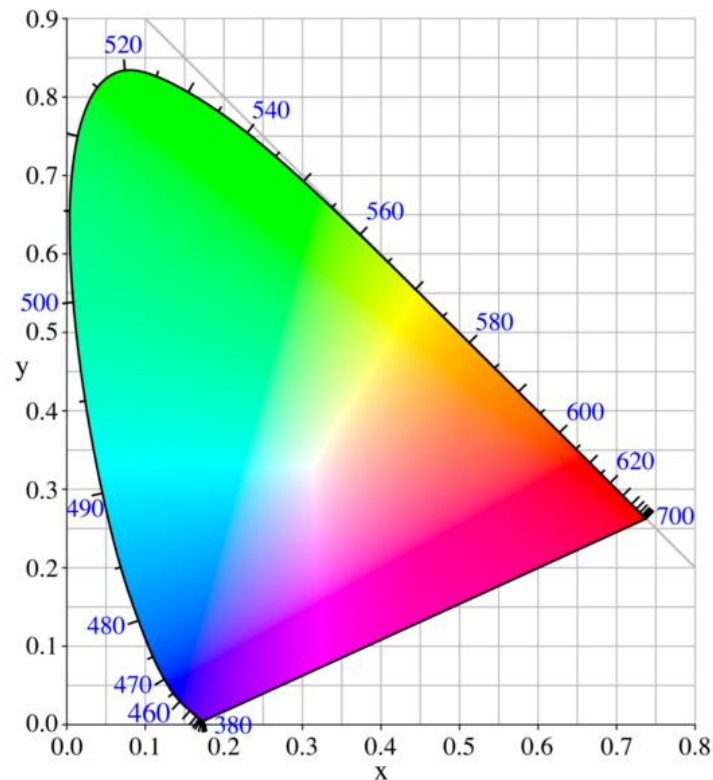
$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (13)$$

Součet trichromatických souřadnic je dán vztahem: $x + y + z = 1$

Vzhledem k platnosti vztahu $x + y + z = 1$, stačí vypočítat pouze hodnoty souřadnic x a y . Při vyjádření barvy, popisující barevné vlastnosti předmětů se barevné vlastnosti vyjádří dvěma souřadnicemi x a y , avšak pro vyjádření relativní intenzity odraženého nebo prošlého záření je třeba ještě třetího údaje. Zpravidla se jako přiřazený číselný údaj uvádí hodnota trichromatické složky Y , která vystihuje jas barvy. Těmito čísly x , y a Y se v soustavě CIE dá jednoznačně charakterizovat jakákoliv barva.

Protože prostorové zobrazení je velmi nepraktické, začal se používat pro geometrické znázornění zpravidla rovinný řez kolorimetrickým prostorem, čímž se získá tzv. kolorimetrický trojúhelník x, y , jež je uveden na obr. 3.1. /7/

Na křivce jsou vyneseny spektrální neboli přirozené barvy o maximální sytosti. Křivka má v červené oblasti od 700nm do 560nm přímkový průběh a ztotožňuje se s přeponou trojúhelníka. Na vrcholu trojúhelníka je vlnová délka 520nm – zelená oblast. Modrá a fialová část spektra se nachází ve spodní, konvexně prohnuté části křivky. Na spojnici diagramu s vlnovou délkou 380nm až 700nm leží tzv. nespektrální barvy. Spojnice se též nazývá přímka purpurů.

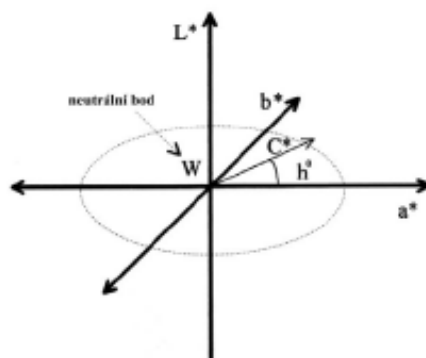


Obr. 3.1 Diagram - CIE xy /1/

Diagram CIE xy má jednu velkou nevýhodu, která spočívá v jeho nerovnoměrném odstupňování. To znamená, že stejně vnímané barevné odchylky jsou v systému znázorněny různými vzdálenostmi. /7/

3.1.1 $L^* a^* b^*$

Kvůli vizuální nerovnoměrnosti v roce 1976 transformovala CIE dosavadní systém CIE XYZ do nového systému CIE $L^* a^* b^*$. V barevné škále odpovídají rozdíly mezi body vzhledovým rozdílům mezi barvami. Obr. 3.2 ilustruje pravoúhlé a cylindrické souřadnice CIELAB prostoru: /12/



Obr. 3.2 Pravoúhlé a cylindrické souřadnice CIELAB /12/

Osa L^* jde vertikálním směrem. Maximum pro L^* je 100, což představuje bílou barvu, minimum je černá barva. Osa a^* představuje v kladném směru červenou, v záporném směru zelenou barvu. Na ose b^* je zobrazena žlutá barva, směrem dolů barva modrá. C^* je měrná čistota, h^* označuje odstín.

V systému CIELAB se hodnoty L^* a^* b^* přepočítávají za následujících podmínek:

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16 \quad (14)$$

$$a^* = 500[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)] \quad (15)$$

$$b^* = 200[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)] \quad (16)$$

Přičemž $f(X/X_n) = (X/X_n)^{1/3}$ když $(X/X_n) > (24/116)^3$

$$f(X/X_n) = (841/108)(X/X_n) + 16/116 \text{ když } (X/X_n) \leq (24/116)^3$$

$$f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{1/3} \text{ když } (Y/Y_n) > (24/116)^3$$

$$f(Y/Y_n) = (841/108)(Y/Y_n) + 16/116 \text{ když } (Y/Y_n) \leq (24/116)^3$$

$$f(Z/Z_n) = (Z/Z_n)^{1/3} \text{ když } (Z/Z_n) > (24/116)^3$$

$$f(Z/Z_n) = (841/108)(Z/Z_n) + 16/116 \text{ když } (Z/Z_n) \leq (24/116)^3$$

X, Y, Z trichromatické hodnoty vzorku

X_n, Y_n, Z_n trichromatické hodnoty normalizovaného světla /26/

Konkrétní hodnoty X_n, Y_n, Z_n pro 10° pozorovatele jsou uvedeny v následující tabulce. /1/

Zdroj světla	X_n	Y_n	Z_n
D65	94,811	100,00	107,305
A	111,144	100,00	35,20
TL84	103,863	100,00	65,607
C	97,285	100,00	116,145
F2	103,279	100,00	69,027

Tab. 3.1 Hodnoty X_n, Y_n, Z_n pro uvedené zdroje světla /1/

Někdy je nutné převést pravoúhlý systém L^*, a^*, b^* na cylindrický L^*, C^*, h . Níže jsou uvedeny rovnice pro přepočet na cylindrické souřadnice: /1/

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (17)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$h = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (19)$$

3.1.2 Diference CIE $L^* a^* b^*$

Celkovou (totální) barevnou diferencí se rozumí velikost barevného rozdílu mezi předlohou (standardem) a vzorkem. Barevná odchylka je vyjádřena pomocí Pythagorovy věty podle rovnice 20. Rovnice č. 21 ukazuje výpočet odstínové odchylky konzistentní se soustavou CIELAB. /12/

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (20)$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E^*)^2 - (\Delta C^*)^2 - (\Delta L^*)^2} \quad (21)$$

3.2 Zákon Lambert - Beerův

Předpokladem každého kolorimetrického měření je, aby měřeným barevným roztokem procházelo záření o určité intenzitě. Jev, kdy látka má schopnost zadržovat světlo určité vlnové délky, se nazývá světelná absorpce. Absorpci můžeme měřit pomocí kolorimetrů nebo spektrofotometrů.

Prochází-li roztokem monochromatické záření (z monochromátoru) o intenzitě I_0 , homogenní vrstvou d , dojde k určité absorpci záření a z roztoku vychází záření o nižší intenzitě I . Vlivem absorpce se intenzita prošlého záření snižuje. Velikost absorbovaného záření je dána vztahem: /2/

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (22)$$

kde ε je absorpční koeficient - molární [mol.l^{-1}]

- speciální [g.l^{-1}]

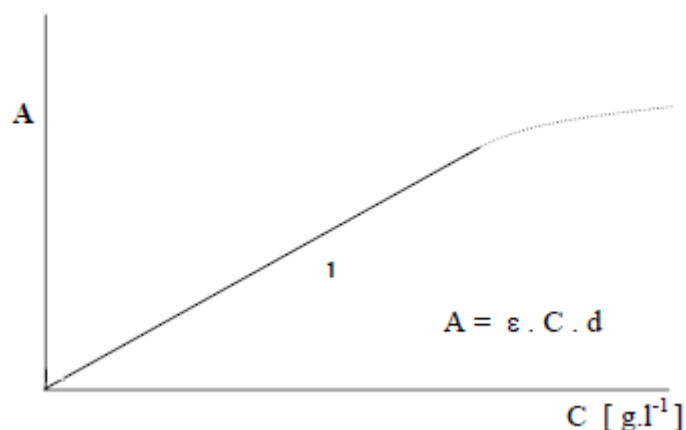
d tloušťka absorbující vrstvy roztoku [cm]

c koncentrace barviva v roztoku [mol.l^{-1}] nebo [g.l^{-1}]

Absorbance je přímo úměrná koncentraci c a tloušťce absorbující vrstvy d . /3/

Platnost Lambert – Beerova zákona je možno ověřit pomocí kalibrační (cejchovní) křivky. Kalibrační graf spektrofotometrické analýzy, tedy závislosti absorbance na koncentraci, je přímka procházející počátkem souřadnic. Lineární kalibrační závislost platí v oblasti nízkých koncentrací a také za předpokladu, že měřené roztoky obsahují jednu absorbující látku. Graf závislosti absorbance na koncentraci se při vyšších koncentracích vychyluje a ohýbá se obvykle směrem k ose koncentrace, a proto při spektrofotometrické analýze upravujeme analyt ředěním, popř. jinou tloušťkou kyvety. Prochází-li kalibrační křivka počátkem, není v roztoku přítomna další látka absorbující záření téže vlnové délky. /6/

Obr. 3.3 ukazuje závislost absorbance na koncentraci.



Obr. 3.3 Kalibrační křivka. Závislost absorbance A na koncentraci c . /3/

3.2.1 Faktory ovlivňující Lambert - Beerův zákon

Je žádoucí, aby osvětlení bylo spektrálně čisté, tzn. monochromatické.

Důležité je zamezit nežádoucí asociaci molekul, či tvorbě komplexů.

Je nutné potlačit agregaci molekul, která roste s koncentrací. Vliv na nepřesnost měření má pH i teplota. Důležitou roli hraje i koncentrace dalších přísad v lázni (max. 10^{-2} mol. l⁻¹).

Tak jako čistota osvětlení je neméně důležitá čistota užívaných rozpouštědel. Kontrola probíhá jak ve viditelném spektru, tak i v ultrafialové části spektra.

Lambert-Beerův zákon taktéž ovlivňuje čistota optických i ostatních ploch na měřicím přístroji. Znečištění optických ploch vede k chybně naměřeným hodnotám, proto je důležité udržovat všechny části přístroje v čistotě.

Rovněž změny tloušťky proměřované vrstvy mohou zkreslovat správnost měření, proto je nutné kontrolovat používané kyvety, aby byly v průběhu měření stejně široké. /2,3/

3.3 Kubelka-Munkova funkce

Kubelka-Munkovou funkcí lze popsat transmisi, či remisi světla turbidním médiem. Kubelka-Munkovu závislost můžeme vyjádřit na základě představy, že máme barevný homogenní poloprostor, na který dopadá světlo, které se částečně absorbuje a z části dojde k rozptylu. Rozptýlení světla je dáno *rozptylovým koeficientem* S a absorpce je vyjádřena *absorpčním koeficientem* K . /13/

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (23)$$

K absorpční koeficient

S rozptylový koeficient

R remisní stupeň

Kubelkova-Munkova závislost je paralelou Lambert-Beerova zákona platícího pro roztoky. Kromě Kubelka-Munkovi teorie, ještě existuje řada dalších přístupů k řešení transmise či remise světla u turbidních médií, z praktického hlediska se však Kubelka-Munkova teorie ukázala jako dostačující.

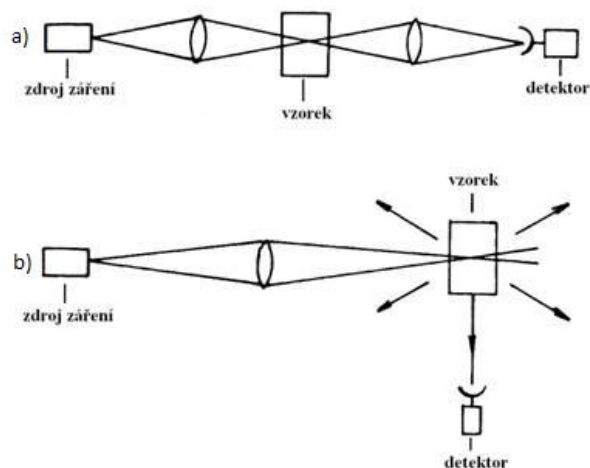
Lineární vztah mezi K/S a koncentrací barviva ve vláknech dobře vyhovuje u většiny světlých vybarvení. U středních a vyšších koncentrací barviva se projevují odchylky od linearity. /3/

3.4 Turbidimetrie a nefelometrie

Turbidimetrie a nefelometrie jsou techniky založené na měření rozptylu světla částicemi suspendovanými v kapalině, pokud jde o disperzní nebo koloidní soustavu. Používá se k určování koncentrace suspendovaných látek ve vzorku. Pro vzorky s vyšší koncentrací se používá turbidimetrie, nefelometrie slouží ke stanovení látek s malým obsahem částic. Rozdíl mezi technikami je ve způsobu měření. /4/

V nefelometrii je měřena intenzita záření, které se odrazí od vznikajících částic (Tyndalův efekt). Jako zdroj záblesků se používá laser (670nm) nebo výbojka. Měření probíhá pod určitým úhlem.

V turbidimetri se sleduje intenzita světla procházejícího vzorkem. Detektor je umístěn proti zdroji světla. V současné době jsou typicky používány vysoce svítivé diody (LED) (viz obr. 3.4). /5/



Obr. 3.4 : a) turbidimetr, b) nefelometr /4/

Pro měření průsvitných kapalin jako olivové oleje, citrusové šťávy nebo různé sirupy je důležité, aby byl vzorek pokryt světlonepropustným krytem. Jelikož jsou tyto kapaliny průsvitné, jsou náchylné na okolní světlo, pozadí a na rozdíly v tloušťce proměřovaného vzorku. Průměr vzorku se nesmí měnit během měření, musí být zajištěno i konstantní pozadí vzorku – ideálně bílé. Je potřeba kontrolovat odezvu fotobuňky a fotonásobiče v pravidelných intervalech (jednou za šest měsíců). Vlnová délka se kontroluje pomocí rtuťové výbojky nebo vhodných filtrů. /20,12/

3.5 Spektrofotometrie v potravinářství

Vedle typických aplikací kolorimetrických metod v chemickém, textilním, papírenském a důlním průmyslu je v současnosti s ohledem na probíhající globalizaci vytvářen i tlak na aplikaci analytických metod v potravinářském průmyslu. Vzhledem k fyzikální příbuznosti analyzovaných kapalin dochází k vzájemnému ovlivňování metodik měření. /27/

Spektrofotometrie se mimo jiné zabývá měřením barviv v potravinářském průmyslu. Technika využívá princip remise i transmise. Hodnotí se kapaliny (omáčky, sirupy, oleje),

pevné látky (maso, rýže, koření) i nejednotné produkty jako jsou cereálie, kukuřičné lupínky. Dále bude práce směřovat k měření kapalin, resp. olivových olejů.

3.5.1 Složení olivových olejů

Panenský olivový olej je jediným olejem, který je 100% přírodní, bez chemických přísad. Získává se pouhým lisováním plodů olivovníku. Např. při výrobě slunečnicového oleje se k extrakci používají rozpouštědla (butan, či hexan). /24/

Olivový olej se skládá z 8 - 14 % z nasycených mastných kyselin, z 55 – 83 % z jednoduchých nenasyčených mastných kyselin, zejména kyseliny olejové a ze 4 – 20 % z vyšších nenasyčených mastných kyselin, především kyseliny linolové. /24/

Kromě kyselin obsahují olivové oleje další sekundární rostlinné látky, jako antioxidanty, vitaminy A, D a velké množství vitamínu E. Olivové oleje jsou bohaté i na minerální látky. Obsahují velmi důležitý vápník, draslík a hořčík. /24/

3.5.2 Kvalita olivových olejů

Extra panenský (extra virgin) olivový olej je pouze z prvního výlisku. Lisování probíhá za studena, mechanicky, mezi kameninovými válci bez použití jakýkoliv chemických látek. Extra panenský olivový olej má velmi jemné aroma a nízkou kyselost. Kyselost závisí na obsahu kyseliny olejové, která u extra panenského oleje nesmí přesáhnout 1 g na 100 g oleje. Panenský olivový olej má obsah volných kyselin nejvýše než 2 g na 100 g a obyčejný olivový olej má obsah kyselin do 3,3 gramů na 100 gramů. /9/

Další extrakcí se získávají oleje nižší kvality. Oleje je možno rafinovat na olej neutrální, který se slučuje s olejem vysoké kvality. V barvě ani chuti nepoznáme rozdíl. Oleje rafinované se vyrábí lisováním za tlaku a vysokých teplot, často se ještě chemicky upravují. /9/

Faktory ovlivňující kvalitu olivových olejů:

- Zdraví plodu (stupeň napadení škůdci a chorobami)
- Způsob a doba skladování
- Metoda získávání oleje (včetně teploty)
- Způsob a doba skladování oleje před balením
- Kultivar olivovníku

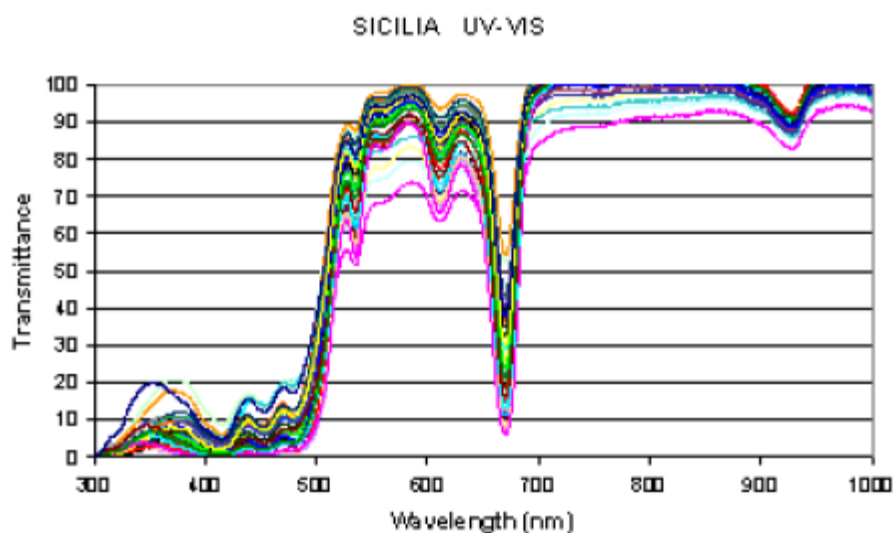
- Podnebí (zeměpisná šířka)
- Úroveň techniky
- Typ půdy
- Metoda sklizně
- Způsob přepravy plodů
- Doba skladování před použitím /24/

Podíl nekvalitních rafinovaných olejů jsme schopni detekovat UV spektrofotometrií. Na obr. 3.5 můžeme vidět příklad, jak vypadá graf z měření kvality extra panenských olivových olejů pomocí UV spektrofotometrií. Oleje mají maxima v UV oblasti, což oleje rafinované (obr. 3.6) nemají. /22/

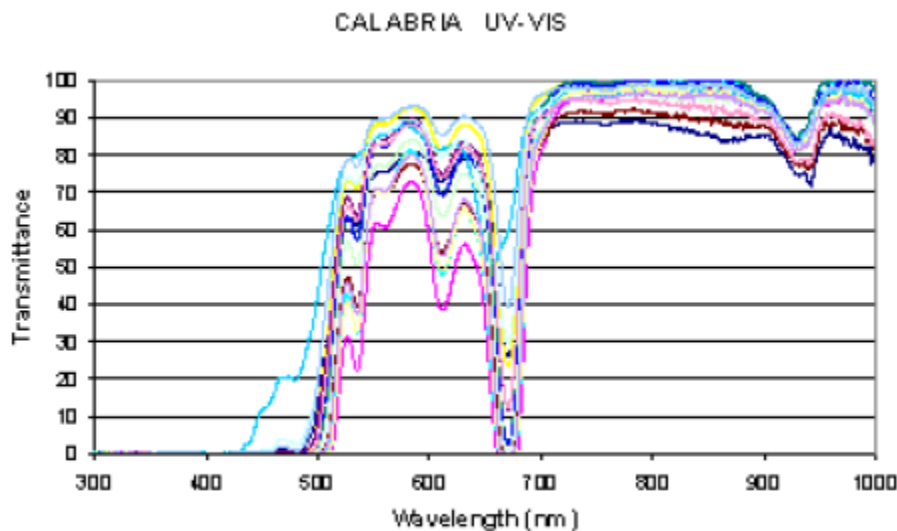
Extra panenský olej obsahuje konjugované dieny a trieny. Konjugované dieny ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) mají absorpční maximum při 233 nm a trieny ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) při 268 a 278 nm, minima při 262 a 274 nm. /10/

Vlivem vysokých teplot využívaných při výrobě rafinovaných olejů, se tyto dieny a trieny rozkládají. Díky tomu se dají pozorovat změny ve spektrálních charakteristikách. /11/

Z obr. 3.6 je patrné, že tyto oleje v UV oblasti žádné charakteristické spektrální křivky nemají.



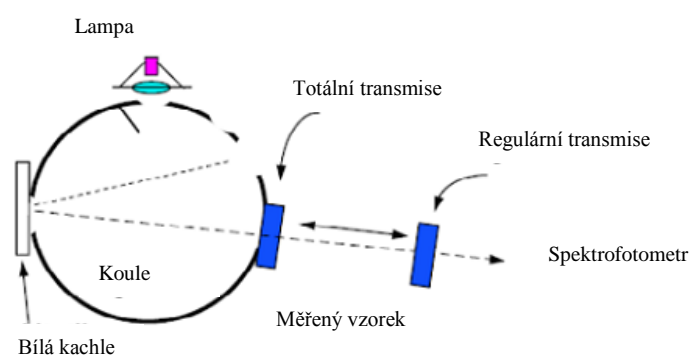
Obr. 3.5 Spektrum panenských olivových olejů /22/



Obr. 3.6 Spektrum rafinovaných olejů

3.6 Měření roztoků

Můžeme si zvolit, zda budeme měřit transmitanci, absorbanci nebo reflektanci v různých vlnových délkách. Způsob měření transmise lze rozdělit na totální, regulární a difúzní, pokud místo *bílá kachle* umístíme na měřicí port světelnou past. Rozdíl spočívá v umístění kyvety se vzorkem. Obr. 3.7 ilustruje rozdíl mezi totální a regulární transmisí.



Obr. 3.7 Inverzní měření přímého a celkového prostupu světla

V případě totální transmise se kyveta naplněná proměřovaným roztokem umístí za integrační koule. Vzorek je umístěn těsně vedle otvoru koule. Záblesk z koule projde vzorkem a detektor změří množství světla prošlého vzorkem. Regulární transmise představuje jen malý

podíl z celkové (totální) transmise. Světlo, které je emitováno světelným zdrojem, je rozptýleno v difúzní kouli, přičemž na vzorek dopadne pouze paralelizovaná část světla odpovídající aperturnímu otvoru koule. Světlo, které vyhází u měřící koule jinými směry je pohlceno v kyvetovém prostoru.

4. Molekulová absorpční spektrofotometrie

Při použití metody molekulové spektrofotometrie dochází při absorpci záření v celé spektrální šíři ke změně energetického stavu celé molekuly. Vznik absorpčního spektra je dán současnou změnou elektronového, vibračního a rotačního stavu molekuly nebo pouze rotačního a vibračního. /4/

4.1 Absorpční spektra

Podstata metody molekulové absorpční spektrometrie spočívá v absorpci zářivé energie molekulami proměřovaného vzorku při průchodu paprsku vzorkem. Při absorpci záření z ultrafialové a viditelné oblasti přechází valenční elektrony na vyšší energetickou hladinu – přechod elektronu z vazebného orbitalu π nebo σ nebo z nevazebného orbitalu n do antivazebných orbitalů π^* nebo σ^* . Absorpce ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra souvisí s přítomností určitého seskupení atomů v molekule, které se nazývá chromofor.

Absorpce v UV oblasti spektra je dána např. těmito chromofory:

-CH=CH-

-CH=CH-CH=CH-

>C=O

>C=N-

Absorpce ve viditelné oblasti je dána těmito skupinami:

-N=N-

C=S

-N=O

Absorpční spektrum je charakterizováno jako funkční závislost absorpce a vlnové délky. Podstata molekulové absorpční spektrofotometrie spočívá v absorpci zářivé energie v UV a VIS spektru. Elektronové spektrum absorbuje záření:

UV 190 – 380 nm

VIS 380 – 760 nm

Některé přístroje mají rozsah 190 – 1100 nm.

Lidské oko je schopno vnímat jen záření VIS oblasti. Dopadající záření na předmět je z části absorbováno, z části odraženo – reemitováno. Tím se látka jeví oku jako barevná.

Látky, které absorbují záření v UV oblasti jsou pro člověka bezbarvé. /10/

Průběh absorpčních spekter se dá vyjádřit několika způsoby. Přehled běžných absorpčních spekter je uveden v tab. 4.1. /6/

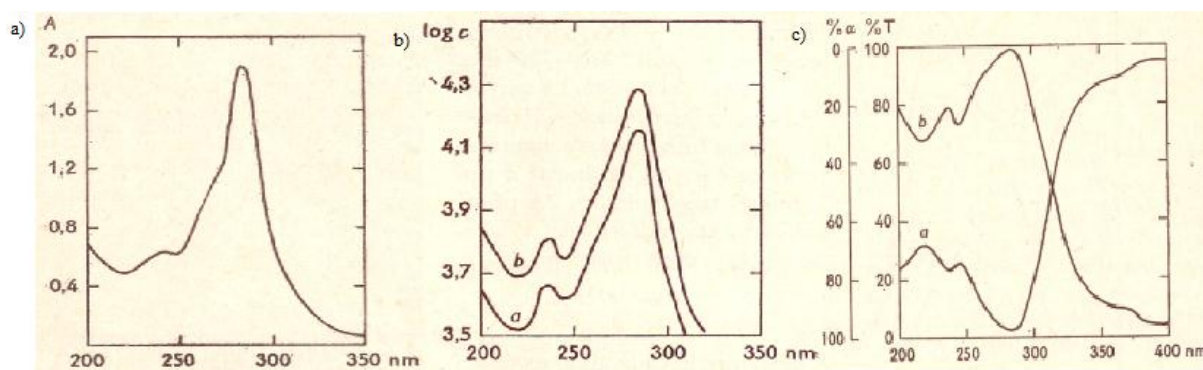
Křivka	Rovnice
Extinkční	$A = f(\lambda)$
Typická barevná	$\log \varepsilon = f(\lambda)$
Propustnost	$T = f(\lambda)$
Absorpce	$\alpha = f(\lambda)$

Tab. 4.1 Přehled absorpčních spekter /6/

Průběh spekter se nejčastěji vyšetřuje vynesím extinkční křivky (obr. 4.1a).

Dále se vynášejí typická barevná křivka, která je dána vztahem: $\log \varepsilon = f(\lambda)$. Na obr. 4.1b lze vidět, jak se tato funkce mění s koncentrací, resp. tloušťkou měřené vrstvy. Při změně koncentrace si křivka zachová tvar a posouvá se ve směru osy y. Tyto křivky jsou vhodné pro srovnávání spekter při různých koncentracích.

Jako poslední a nejméně používaná je závislost propustnosti a absorpce (obr. 4.1c). Křivka propustnosti se používá při sledování propustnosti filtrů. /6/



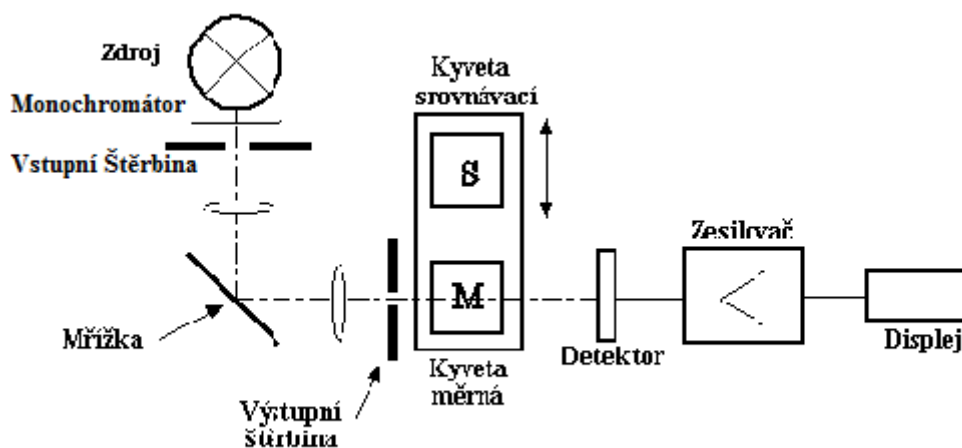
Obr. 4.1 : a) extinkční křivka, b) typická barevná křivka, c) křivka propustnosti a absorpce /6/

Pro správné fotometrické stanovení je důležité vědět, za jakých podmínek reakce probíhají a které faktory je ovlivňují. Výsledky ovlivňuje především pH roztoku, koncentrace, poměr jednotlivých složek v roztoku a v neposlední řadě i vliv teploty. /6/

4.2 Přístroje

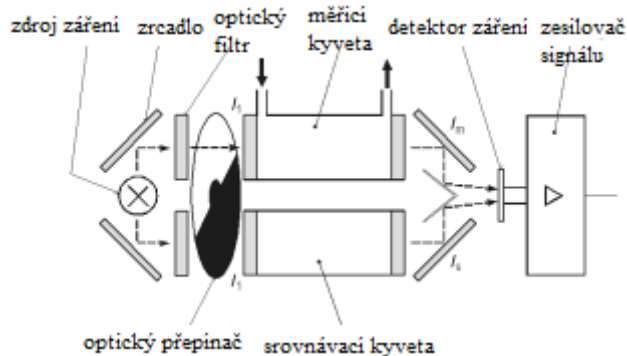
Spektrofotometrie umožňuje měřit spektra ve VIS i UV oblasti. Absorpce měří objektivně s využitím fotoelektrických detektorů (fotočlánků), které jsou citlivé na VIS a UV spektrum. Hodnoty naměřené absorpce jsou na výstupu ve formě závislosti $A = f(\lambda)$. Přístroje umožňují i vyhodnocení tzv. typické barevné křivky $\log \varepsilon = f(\lambda)$. Spektrum je zobrazeno na obrazovce monitoru. Spektrofotometry se používají *jednopaprskové* a *dvoupaprskové*. /6/

U *jednopaprskových* spektrofotometrů (obr. 4.2) prochází záření ze zdroje nejprve srovnávací kyvetou, potom kyvetou s měřeným vzorkem. Kyvety musí být pohyblivé. Tato konfigurace je jednodušší, než u dvoupaprskového přístroje. /4,6/



Obr. 4.2 Schéma jednopaprskového spektrofotometru

U *dvoupaprskových* spektrofotometrů (obr. 4.3) je paprsek vystupující ze zdroje rozdělen na paprsek procházející měřeným vzorkem a srovnávacím vzorkem. Kyvety se nemusejí posouvat, proto je měření rychlejší, avšak dražší, než na jednopaprskovém spektrofotometru. /4/



Obr. 4.3 Schéma dvoupaprskového spektrofotometru

4.3 Zdroje zářivé energie

Jediným požadavkem je, aby zdroj osvětlení zajišťoval spojitě záření v celém viditelném spektru při dostatečné intenzitě. Každý spektrofotometr je složen z částí, které ve vhodné kombinaci plní funkci přístroje. Monochromátor je jedna z částí spektrofotometru. /6/

Nejběžnějším zdrojem v UV oblasti je vodíková nebo deuterinová výbojka. Díky disociaci molekul vodíku poskytuje vodíková výbojka intenzivní a zcela rovnoměrné záření v UV oblasti v intervalu 200 – 380 nm. Podobné vodíkovým výbojkám jsou výbojky deuterinové. Deuterinová výbojka je 2x až 3x intenzivnější než vodíková. Dále se můžeme setkat s vysokotlakými xenonovými výbojkami, které při měření disperzí poskytují dosti rozptýlené záření. Xenonové výbojky jsou značně zahřívány a při měření s těmito výbojkami je potřeba chlazení nebo tepelná izolace. /6,17/

Pro viditelnou oblast (popřípadě pro blízkou infračervenou) se používá žárovka s wolframovým vláknem. Žárovky jsou plněny inertním plynem (Kr, Ar nebo směsí Ar a N). Teplota chromatičnosti těchto žárovek se pohybuje kolem 2800°K. Důležitou roli hraje teplota vlákna, která se mění při nestabilitě napětí. /6/

4.4 Monochromátory, filtry

Filtry se používají k vymezení pásu monochromatického světla v běžných spektrofotometrech. Pás vymezeného světla musí být co možná nejúžší. Nejvíce jsou používané barevné absorpční filtry, dále disperzní a interferenční. Nejčastěji jsou filtry vyráběny ze skla. Méně často jsou ze skla a pokryty vrstvou želatiny. /6,19/

Monochromátory rozdělí záření na svazky monochromatických světelných paprsků, z nichž je vybrána požadovaná vlnová délka. Monochromátor se skládá ze vstupní a výstupní štěrbin, zobrazovací optiky, hranolu a mřížky, které slouží k disperzi záření. /6,19/

Hranoly slouží k rozkladu polychromatického záření podle vlnové délky na základě lomu světla. K výrobě hranolů se tedy používají materiály s vysokým indexem lomu světla.

Difrakční mřížka je destička, ve které je určitý počet vrypů (rovnoběžných a stejně vzdálených). Počet vrypů na 1 mm je různý. Záleží na tom, zda využíváme infračervenou oblast (30-300 vrypů/1 mm) nebo viditelnou a UV oblast (100-1000 vrypů/1 mm).

Štěrbiny souvisí s optickými částmi spektrofotometrů. Vymezují ze svazku paprsků určitou část, která skrz kyvety dopadá na detektor.

Pomocná optika složí k vedení a zaostřování paprsku. /4/

4.5 Kyvety

Kyvety spolu s rozpouštědly tvoří absorpční systém, který se dále proměřuje a hodnotí. Kyveta se vkládá mezi monochromátor a detektor záření. Při měření v UV oblasti se používají kyvety křemenné, pro viditelnou a blízkou infračervenou oblast postačí skleněná kyveta. Tvary kyvet jsou různé. Používají se válcové, s rovným nebo vypouklým dnem a hranaté s konstantní vzdáleností dvou planparalelních destiček. Přesnější a více používané jsou hranaté. U válcových kyvet nelze zaručit neměnný průměr.

4.6 Metrologické vlastnosti

Rozptyl (variabilita) je důsledkem kolísání sledované náhodné veličiny kolem střední hodnoty. Variabilita vzniká během celého měření jako důsledek různých vlivů, z nichž každý přispívá k celkové variabilitě určitým podílem. Tato variabilita je neodstranitelná. Pro popis rozptýlení jsou důležité tyto tři vlastnosti: *přesnost*, *opakovatelnost* a *reprodukovatelnost*.

Přesnost výsledků, neboli stupeň rozptylu opakovaných analytických výsledků může být charakterizován relativní směrodatnou odchylkou.

Opakovatelnost výsledku je vlastnost, která charakterizuje variabilitu výsledků dané analýzy opakovaně, jedním analytikem, jednou metodou a na jednom přístroji, avšak s časovými rozestupy.

Reprodukovatelnost je těsnost shody mezi výsledky měření téže měřené veličiny při změně času, pomocí různých kalibračních závislostí, na jiných přístrojích a s různými analytiky.

Přesné výsledky měření jsou ty, které se vzájemně shodují, ale mohou se lišit od skutečné hodnoty soustavnou chybou, kdežto *správné výsledky* se v průměru shodují velice dobře se skutečnou hodnotou (pouze náhodné chyby).

Systematika chyb:

Chyby náhodné: vyskytují se nepravidelně, mohou být kladné i záporné, bývají malé a nezakreslují výsledky měření (oproti skutečné hodnotě). Výsledky opakovaného měření se mezi sebou trochu liší.

Chyby soustavné (systematické): jsou pravidelné a zakreslují výsledky měření v určitém směru. Jsou dány špatně zvolenou metodou měření, nesprávným použitím laboratorní techniky a kvalitou prováděných měření.

Chyby hrubé: jedna z naměřených hodnot je výrazně odlišná od ostatních hodnot. Tyto chyby vznikají nedopatřením a bývají jimi zatíženy výsledky měření. /4,21/

II. Experimentální část

Cílem experimentu bylo zjistit možnosti komplementární kolorimetrie z hlediska měření suspenzí textilních barviv a ekvivalentních soustav v potravinářské oblasti jako jsou např. olivové oleje. Následně pak ověřit, zda je možno takto získané výsledky aplikovat pro odhad korekcí barvicích lázní během kontinuálních barvicích postupů. Systém FLEX zaznamenává odchylky od Lambert-Beerova zákona. Problém se vyskytuje při kontrole semi-disperzních soustav.

Experimentální část je rozdělena na čtyři části. První část je zaměřena na měření transmisních vlastností vybraných textilních barviv. Na základě naměřených hodnot bylo následně školitelem rozhodnuto, ověřit metrologickou shodu mezi přístroji. Třetí část je věnována studii rozdílů mezi kalibračními daty barviv získanými pomocí regulární a totální transmise.

5. Porovnání absorpčních a transmisních spekter disperzních barviv

V experimentální části byla proměřována čtyři barviva. Byly srovnány výsledky měření ze třech přístrojů. Byla provedena studie absorpčních spekter olivových olejů běžně dostupných na našem trhu.

5.1 Disperzní barviva

Disperzní barviva jsou svou strukturou velice podobná barevným pigmentům. Disperzní barviva jsou ve vodě prakticky nerozpustná (rozpouští se jen nepatrně) a ve vodné lázni vytváří jemnou disperzi. Jsou dodávána ve velmi jemné práškové formě s neprášivou úpravou. Na našem trhu jsou pod obchodním názvem *Ostacetová barviva*. Disp. barviva silně absorbují ve viditelné oblasti spektra díky chromoforu $-N=N-$. /3/

Kypová barviva jsou svou strukturou velmi podobná disperzním barvivům. Stejně jako disp. barviva jsou k dostání v práškové formě. Barviva jsou ve vodě nerozpustná. Kypová barviva mají absorpci jak v UV oblasti, tak i v oblasti viditelného spektra. Za absorpci jsou zodpovědné chromofory $>C=O$. /3/

Byla použita tři disperzní barviva a jedno kypové (ostacetová námořnická modř):

1. Ostacetová námořnická modř S-G
2. Ostacetová červeň P2G
3. Ostacetová žlut' E-LR
4. Ostanthrenová b. zeleň FFB

Z každého uvedeného disp. a kypového barviva byly vytvořeny zásobní roztoky v následujících koncentračních řadách. Řada se skládá z osmi koncentrací. Jako rozpouštědlo pro uvedená disperzní a kypové barvivo byla použita voda. Tyto koncentrace byly změřeny na přístrojích CS5 a SF600 v remisním spektru v rozsahu 400 – 700nm v intervalech po 10 nm.

Koncentrace barviv jsou následující. Hodnoty jsou uvedeny v [g/l]:

10; 5; 1; 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0 (voda)

Při experimentu bylo využíváno spektrofotometrické měření pouze ve viditelné oblasti spektra, proto byly použity kyvety skleněné. Měření probíhalo ve dvou kyvetách o objemech 25 a 100 ml.

5.2 Použité přístroje

Spectraflash 600 (Datacolor)

ACS CS5 Chromasensor (Datacolor)

Shimadzu UV-3101PC

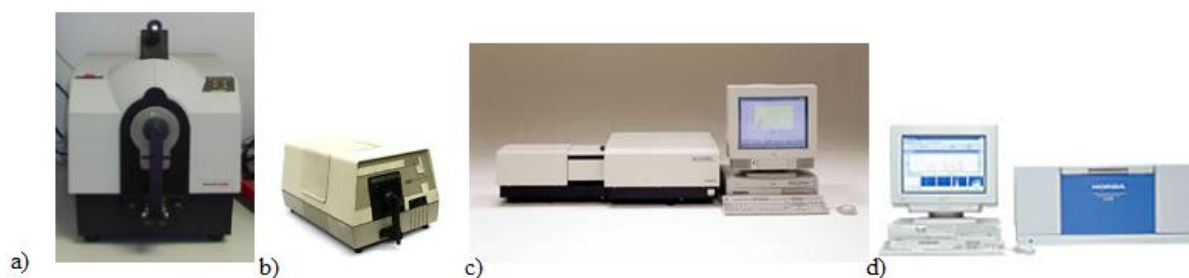
Horiba LA-920

Spectraflash 600 využívá měření remise. Zaměřuje se na měření barevných textilií, kovů i papíru. Umožňuje též měření běli, fluorescence i optický jas. Přístroj je schopen měřit ve viditelné části spektra od 360 – 700 nm v intervalu po 10 ti nm. SF600 je přístroj využívající polychromatický osvit. Zdrojem záření je diskontinuální (pulsní) xenonová výbojka. Na obr. 5.1a je uveden tento přístroj. /20/

ACS CS5 Chromasensor (obr. 5.1b) je založen stejně jako SF600 na polychromatickém osvitu. Zdrojem záření je zde kontinuální halogenová žárovka.

Shimadzu UV – 3101PC (obr. 5.1c) má velký rozsah vlnových délek – od ultrafialové do blízké infračervené oblasti (190 nm – 3200 nm). Měření probíhalo po kroku 1 nm. Shimadzu využívá měření absorbance, odrazivosti i propustnosti. Jako zdroj světla je dvojitý paprsek – monochromatický osvit.

Horiba LA-920 (obr. 5.1d) se specializuje na analýzu velikosti mikroskopické disperze. Má své využití především při chemické analýze potravin. Přístroj je schopen měřit částice, které se pohybují od 0,02 – 2 000 mikronů.



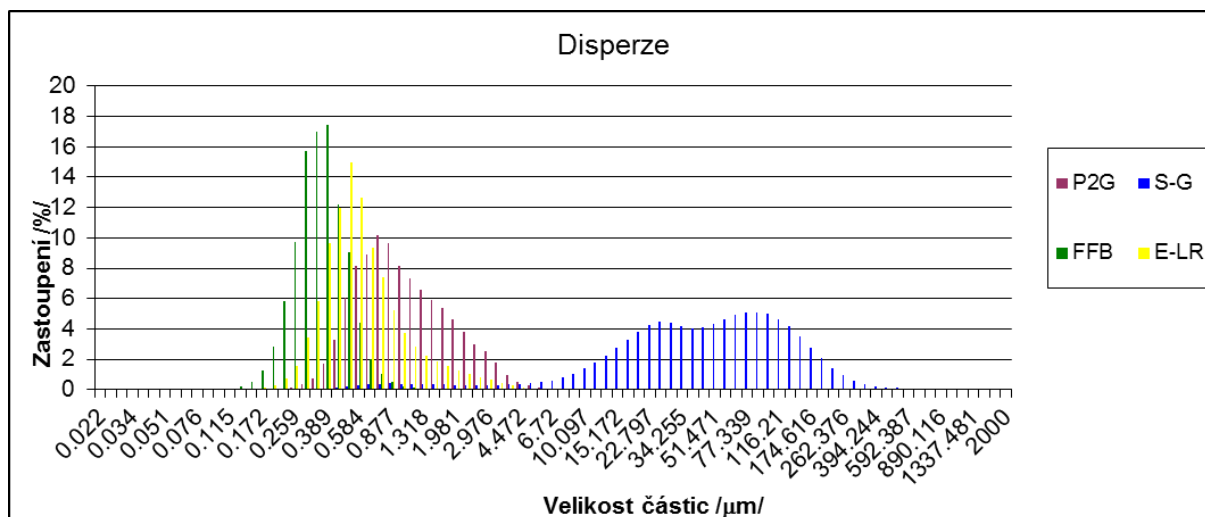
Obr. 5.1 a) Spektraflash 600, b) ACS CS5 Chroma sensor, c) Shimadzu UV – 3101PC,
d) Horiba LA-920

5.3 Porovnání roztoků s mikroskopickou disperzí

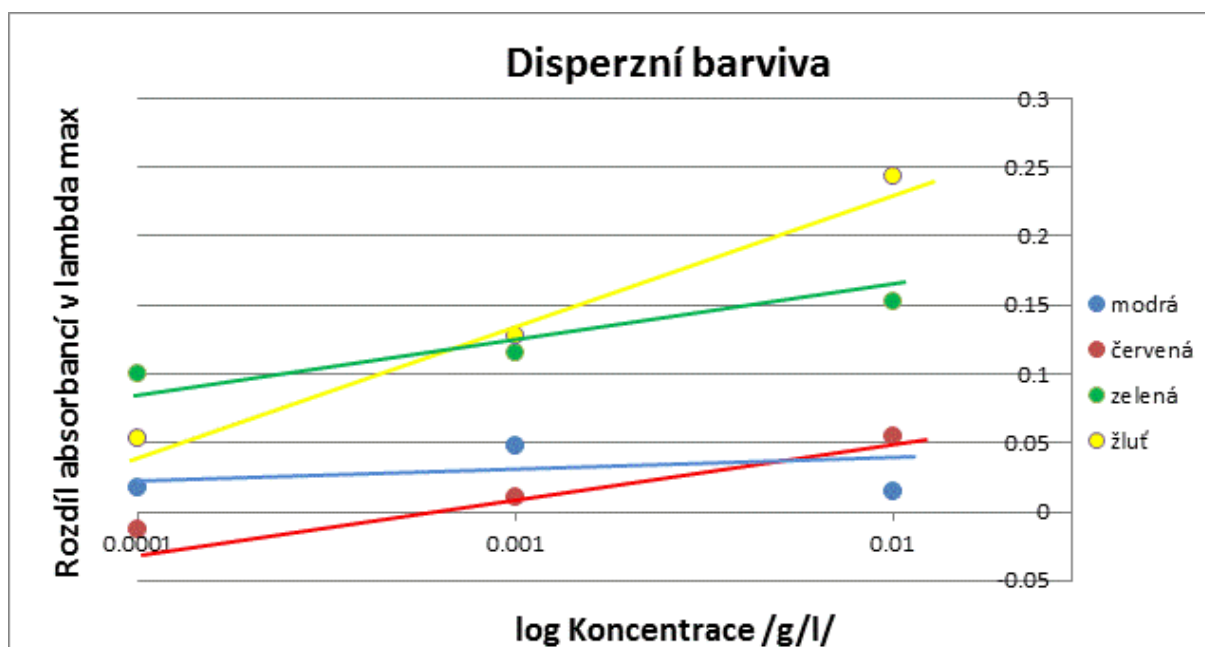
Měření probíhalo ve viditelném spektru metodami regulární a totální transmise. Cílem této kapitoly je porovnat absorpční a transmisní spektra – u transmisních spekter porovnat metodu regulární a totální transmise. Při využití totální transmise předpokládáme turbidní prostředí zkoumaného roztoku. Absorbance byla přepočtena z hodnot, které byly naměřeny regulární transmisí. Jelikož se jedná u disperzních soustav o turbidní prostředí, neplatí zde L-B zákon a proto použijeme s výhodou metodu TT. Rozsah měřených vlnových délek je 400 – 700 nm.

Graf 5.1 ukazuje distribuci dispergovaných mikroskopických částic v proměřovaných roztocích. V grafu lze vidět velikost jednotlivé disperze a její procentuální zastoupení v roztoku disperze. Střední velikost částic disperzních barviv je 0,6 μm , zatímco částice modrého, kypového barviva jsou 10x větší. V grafu 5.2 je vidět, jak se modré barvivo odlišuje od ostatních barviv. Rozdíl absorbancí mezi totální a regulární transmisí u modrého barviva je téměř konstantní v porovnání se zeleným, červeným i žlutým barvivem. Turbidita média je silně ovlivňována velikostí částic. Modré, kypové barvivo má velký interval velikosti částic od 10 do 400 mikrometrů, kdežto disperzní barviva byla finalizována do formy submikron, proto je u modré kypy jiný charakter rozptylu částic.

Tento druh rozptylu je vysvětlen Rayleighovou teorií rozptylu, která říká, že rozptyl na částicích 100x větších než je vlnová délka, je rozptyl zanedbatelný. Částice modré kypy jsou cca 80 – 150x větší, než vlnová délka. /23/



Graf 5.1 Disperze – velikost částic a procentuální zastoupení

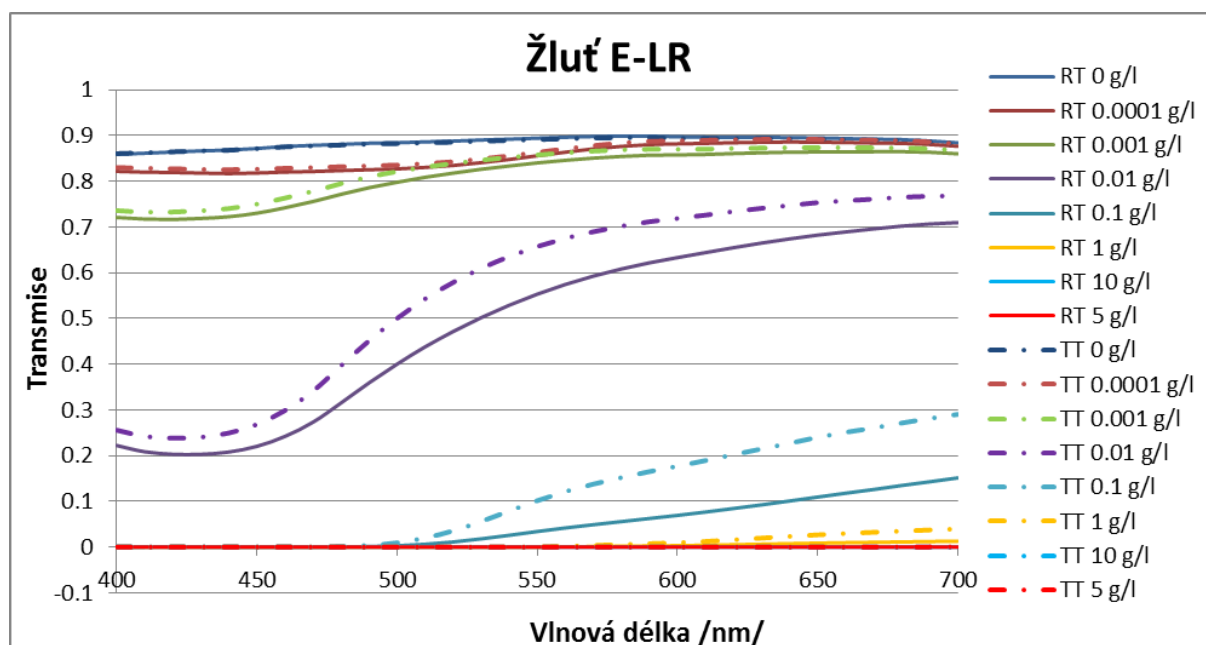


Graf 5.2 Rozdíly absorbance v závislosti na koncentraci

Graf 5.3 ilustruje rozdíly v použití totální a regulární transmise. V následující tabulce (tab. 5.1) jsou uvedeny rozdíly mezi totální a regulární transmisí v určitých koncentracích, pro barvivo - žluť E-LR. Z grafu vyplývá, že hodnoty naměřené totální transmisí jsou vyšší, tudíž je propuštěno více světla. Odstín se jeví daleko čistší, než při měření metodou regulární transmise. Podle tabulky 5.1 jsou hodnoty rozdílu mezi TT a RT jsou nejvíce znatelné v koncentracích 0.01 g/l a 0.1 g/l, což je možné vyčíst z grafu.

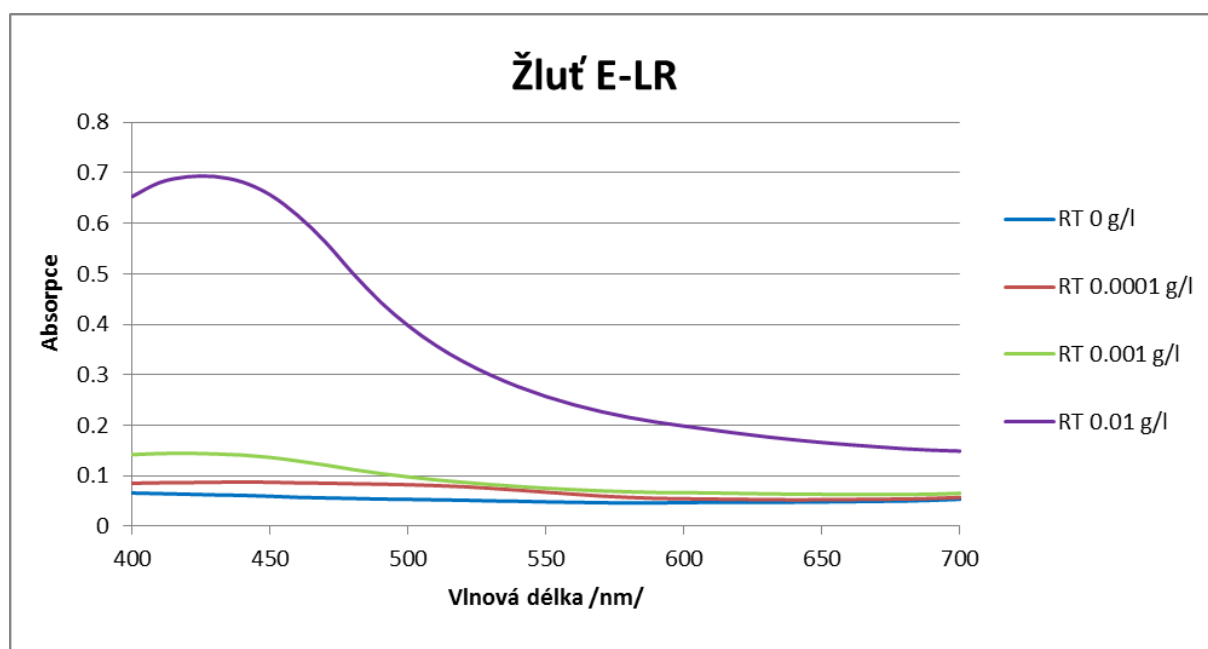
Koncentrace [g/l]	Průměr z RT	Průměr z TT	Rozdíly
0	0.8859	0.8840	0.0018
0.0001	0.8531	0.8605	0.0074
0.001	0.8129	0.8284	0.0154
0.01	0.4904	0.5653	0.0748
0.1	0.0490	0.1127	0.0637
1	0.0032	0.0097	0.0065
10	4.25E-05	5.83E-05	1.58E-05
5	7.40E-05	9.67E-05	2.27E-05

Tab. 5.1 průměrné hodnoty TT, RT a jejich rozdíly



Graf 5.3 Transmisní spektrum – regulární a totální transmise

Při tvorbě grafu 5.4 byly záměrně použity koncentrace barviv do 0.01 g/l. Zvyšování koncentrace by totiž vedlo ke zkreslení výsledků. Graf 5.4 ilustruje absorpční spektrum žlutého barviva. Zde bylo použito méně koncentrací, než při měření transmise. Z grafu je patrné, že už při koncentraci 0.01 g/l dochází k velmi vysoké absorpci. Vyšší koncentrace by vykazovaly nekonečně velkou absorpci. Toto měření bylo provedeno za účelem najít oblast měřitelných koncentrací.



Graf 5.4 Absorpční spektrum

6. Metrologická shoda přístrojů

Tato část experimentu byla provedena za účelem zjistit metrologickou shodu mezi používanými přístroji. Jako vzorky byly použity barevné, keramické kachle. Kachle se používají k ověření správnosti a přesnosti remisních spektrofotometrů. U použitých kachlí známe jejich spektrum, tudíž jsme schopni posoudit, zda přístroje měří správně a zároveň je lze použít i pro testy krátkodobého a dlouhodobého rozptylu naměřených dat, tedy ověření přesnosti přístroje.

Posouzení metrologické shody se posuzuje metodou Rich – metoda pro diagnostiku chyb měřících přístrojů, která je založena na metodě spektrálních rozdílů. Hodnocení spočívá v tom, že se měří rozdíly mezi dvěma spektrálními stupni odrazivosti, kdy se měří stejný vzorek na dvou různých přístrojích, z nichž jeden je referenční a druhý testovaný. Metrologická shoda byla posouzena na základě modelu, který pochází právě z publikace Rich a Martin /25/:

$$R_0(\lambda) = \beta_0 + \beta_1 \cdot R_t(\lambda) + \beta_2 \frac{dR_t(\lambda)}{d\lambda} + \beta_3 \frac{d^2R_t(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (24)$$

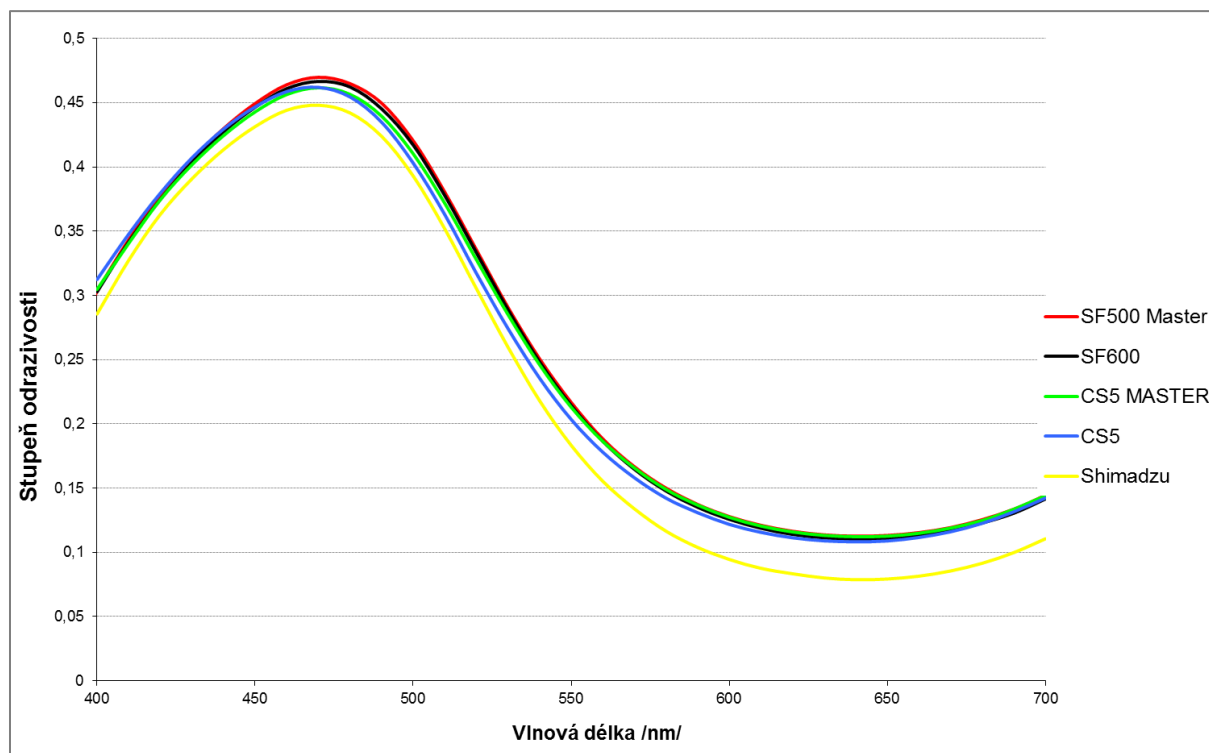
$R_0(\lambda)$ označuje stupeň odrazivosti měřený na referenčním přístroji na každé vlnové délce a $R_t(\lambda)$ je stupeň odrazivosti měřený na testovaném přístroji na každé vlnové délce. Čtyři beta koeficienty jsou vztaženy na čtyři typy systematických chyb. β_0 reprezentuje rozdíly v nulové úrovni, β_1 se zabývá rozdílem ve fotometrické škále, β_2 ukazuje na difference na vlnové délce a β_3 reprezentuje rozdíly na škále šířky měřeného pásma od 400 nm do 700 nm.

V grafu 6.1 můžeme pozorovat shodu přístrojů na barevném spektru. Ze spektrálních průběhů lze pozorovat významnou odchylku u přístroje Shimadzu. Graf 6.2 ilustruje odchylky měření v systému CIE $L^* a^* b^*$, vždy pro testovaný přístroj a přístroj označen Master. Zde se odlišuje CS5 od CS5 Master z důvodu opotřebení interferenčních filtrů (popisuje Graf 6.5).

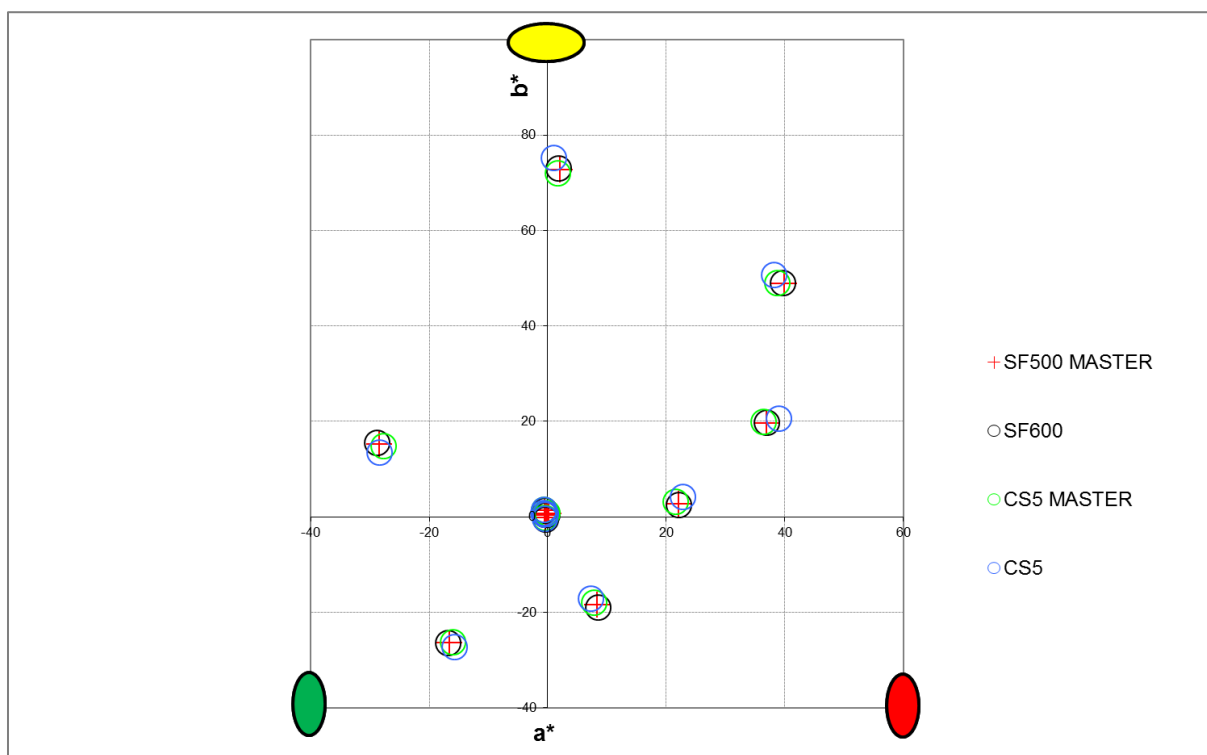
K hodnocení shody přístrojů byly použity tyto přístroje:

- SF600
- SF500 Master
- CS5
- CS5 Master
- Schimadzu

Pro porovnání shody přístrojů byl zvolen jako referenční přístroj SF500 Master. Označení Master je používáno firmou Datacolor International, která vyrábí přístroje SF600 a CS5 jako označení pro referenční přístroje, které jsou vztaženy na hlavní metrologické standardy čtyřech hlavních metrologických institucí v oblasti Kolorimetrie – NIST USA, NRC Kanada, NPL Velká Británie a BAM Německo. Tento přístup je aplikován s ohledem na to, že v oblasti Kolorimetrie nejsou používány primární fyzikální metrologické standardy. S ohledem na skutečnost, že technologie použitá v měřicích systémech CS5 již není nadále používána, je v současné době jako hlavní referenční přístroj používán systém SF500 Master, vůči kterému jsou celosvětově vztahovány ostatní přístroje tohoto výrobce. Ostatní přístroje jsou testovány a budou porovnány s hodnotami z referenčního přístroje.



Graf 6.1 Cyan



Graf 6.2 CIE L^* a^* b^*

V následujících tabulkách (Tab. 6.1 – 6.4) lze vyčíst regresní koeficienty, chyby měření a korelační koeficienty. Tab. 6.1 porovnává systematické chyby mezi CS5 a SF500 Master. Tab. 6.2 ukazuje systematické chyby mezi přístroji Shimadzu a SF500 Master, Tab. 6.3 mezi SF600 a SF500 Master a Tab. 6.4 ilustruje regresní koeficienty CS5 Master proti SF600 Master.

Regresní koeficienty vypočtené z obecného modelu systematických chyb pro situaci CS5 vůči SF500 MASTER						
	Nulová škála	Fotometrická škála	Škála vlnové délky	Škála šířky měřeného pásma	Std chyba	Korelační koeficient
400	0,0388156	0,9346450	0,7909710	-34,9527187	0,0002450	0,9999
410	0,0358286	0,9287829	0,7895755	-28,8753431	0,0002372	0,9998
420	0,0360519	0,9291632	0,7659081	-31,8915707	0,0002299	0,9998
430	0,0360718	0,9370176	0,7829144	-40,6034345	0,0002285	0,9998
440	0,0361412	0,9458582	0,3951000	-40,4588545	0,0002200	0,9999
450	0,0361518	0,9523000	0,4077650	-37,0937717	0,0002125	0,9999
460	0,0360796	0,9558804	0,6698915	-39,1399303	0,0001995	0,9999
470	0,0366102	0,9578477	0,8815315	-47,5049417	0,0001979	0,9999
480	0,0359256	0,9634487	0,9100544	-40,3265778	0,0001927	0,9999
490	0,0356438	0,9650667	-0,4797912	-26,9133449	0,0001946	0,9999
500	0,0355771	0,9674389	-0,7611748	-20,5036097	0,0001972	0,9999
510	0,0353760	0,9702154	-0,8280826	-16,2214707	0,0001982	0,9999
520	0,0355105	0,9697631	-1,0033287	-12,6660079	0,0001922	0,9999
530	0,0356791	0,9725334	-0,9545453	-12,7018285	0,0001811	0,9999
540	0,0357500	0,9723009	-1,2001831	-6,3640156	0,0001780	0,9999
550	0,0352860	0,9750492	-1,4269874	0,7733122	0,0001787	0,9999
560	0,0335250	0,9786972	-0,5587677	75,0830934	0,0001196	0,9999
570	0,0337910	0,9795838	1,2569310	57,0966696	0,0000826	1,0000
580	0,0340774	0,9767335	0,9218293	30,9401804	0,0000883	1,0000
590	0,0336489	0,9787798	0,4375107	23,9131642	0,0000582	1,0000
600	0,0333716	0,9805266	-0,1187981	24,5636272	0,0000296	1,0000
610	0,0328320	0,9820540	-0,0429238	46,0718263	0,0000339	1,0000
620	0,0336741	0,9788105	0,0849306	-53,4660618	0,0000494	1,0000
630	0,0341125	0,9811152	-0,3618949	-52,0730803	0,0000309	1,0000
640	0,0355383	0,9792639	-0,9624858	-87,6083322	0,0000369	1,0000
650	0,0359194	0,9809022	-2,7877362	-199,9456574	0,0000786	1,0000
660	0,0353681	0,9823068	-0,4762298	-128,3566822	0,0001424	0,9999
670	0,0282104	0,9887039	6,7977928	129,4349153	0,0001223	1,0000
680	0,0317130	0,9849081	4,2118436	-21,9597099	0,0001223	1,0000
690	0,0311571	0,9867147	4,1708933	-54,0750287	0,0001227	1,0000
700	0,0351532	0,9723801	0,1321353	-24,0828141	0,0001549	0,9999

Tab. 6.1 Regresní koeficienty CS5 proti SF500 Master

Regresní koeficienty vypočtené z obecného modelu systematických chyb pro situaci Shimadzu vůči SF500 MASTER						
	Nulová škála	Fotometrická škála	Škála vlnové délky	Škála šířky měřeného pásma	Std chyba	Korelační koeficient
400	0,0388156	0,9346450	0,7909710	-34,9527187	0,0002450	0,9999
410	0,0358286	0,9287829	0,7895755	-28,8753431	0,0002372	0,9998
420	0,0360519	0,9291632	0,7659081	-31,8915707	0,0002299	0,9998
430	0,0360718	0,9370176	0,7829144	-40,6034345	0,0002285	0,9998
440	0,0361412	0,9458582	0,3951000	-40,4588545	0,0002200	0,9999
450	0,0361518	0,9523000	0,4077650	-37,0937717	0,0002125	0,9999
460	0,0360796	0,9558804	0,6698915	-39,1399303	0,0001995	0,9999
470	0,0366102	0,9578477	0,8815315	-47,5049417	0,0001979	0,9999
480	0,0359256	0,9634487	0,9100544	-40,3265778	0,0001927	0,9999
490	0,0356438	0,9650667	-0,4797912	-26,9133449	0,0001946	0,9999
500	0,0355771	0,9674389	-0,7611748	-20,5036097	0,0001972	0,9999
510	0,0353760	0,9702154	-0,8280826	-16,2214707	0,0001982	0,9999
520	0,0355105	0,9697631	-1,0033287	-12,6660079	0,0001922	0,9999
530	0,0356791	0,9725334	-0,9545453	-12,7018285	0,0001811	0,9999
540	0,0357500	0,9723009	-1,2001831	-6,3640156	0,0001780	0,9999
550	0,0352860	0,9750492	-1,4269874	0,7733122	0,0001787	0,9999
560	0,0335250	0,9786972	-0,5587677	75,0830934	0,0001196	0,9999
570	0,0337910	0,9795838	1,2569310	57,0966696	0,0000826	1,0000
580	0,0340774	0,9767335	0,9218293	30,9401804	0,0000883	1,0000
590	0,0336489	0,9787798	0,4375107	23,9131642	0,0000582	1,0000
600	0,0333716	0,9805266	-0,1187981	24,5636272	0,0000296	1,0000
610	0,0328320	0,9820540	-0,0429238	46,0718263	0,0000339	1,0000
620	0,0336741	0,9788105	0,0849306	-53,4660618	0,0000494	1,0000
630	0,0341125	0,9811152	-0,3618949	-52,0730803	0,0000309	1,0000
640	0,0355383	0,9792639	-0,9624858	-87,6083322	0,0000369	1,0000
650	0,0359194	0,9809022	-2,7877362	-199,9456574	0,0000786	1,0000
660	0,0353681	0,9823068	-0,4762298	-128,3566822	0,0001424	0,9999
670	0,0282104	0,9887039	6,7977928	129,4349153	0,0001223	1,0000
680	0,0317130	0,9849081	4,2118436	-21,9597099	0,0001223	1,0000
690	0,0311571	0,9867147	4,1708933	-54,0750287	0,0001227	1,0000
700	0,0351532	0,9723801	0,1321353	-24,0828141	0,0001549	0,9999

Tab. 6.2 Regresní koeficienty Shimadzu proti SF500 Master

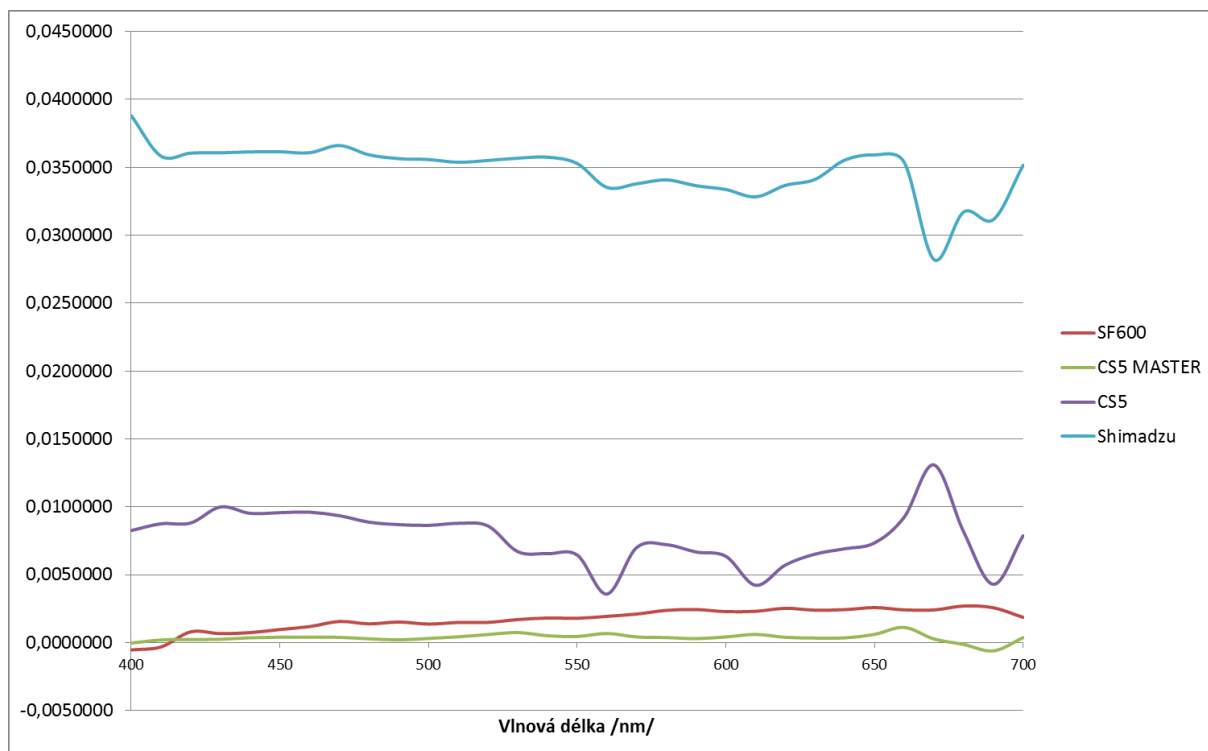
Regresní koeficienty vypočtené obecný model systematických chyb pro situaci SF600 vůči SF500 MASTER						
	Nulová škála	Fotometrická škála	Škála vlnové délky	Škála šířky měřeného pásma	Std chyba	Korelační koeficient
400	-0,0005341	1,0015745	0,1591621	-0,1064394	0,0000068	0,9999900
410	-0,0003214	1,0018600	0,3417428	-8,5351629	0,0000046	1,0000000
420	0,0007940	1,0023650	0,3427341	-3,5790021	0,0000031	1,0000000
430	0,0006629	1,0030323	0,1438767	2,2142691	0,0000028	1,0000000
440	0,0007351	1,0029270	0,2652507	4,2645941	0,0000019	1,0000000
450	0,0009657	1,0036830	0,1461148	0,7713442	0,0000013	1,0000000
460	0,0011806	1,0026773	0,2417696	-2,6530341	0,0000011	1,0000000
470	0,0015543	1,0024641	0,2689195	-4,2588311	0,0000012	1,0000000
480	0,0013810	1,0025462	0,7754277	-8,9689511	0,0000012	1,0000000
490	0,0015163	1,0038976	-0,0604938	-9,5615481	0,0000009	1,0000000
500	0,0013658	1,0033532	-0,0260448	-7,6856745	0,0000013	1,0000000
510	0,0014847	1,0034140	-0,0227881	-7,6740476	0,0000019	1,0000000
520	0,0014908	1,0030382	-0,1267642	-6,0600109	0,0000023	1,0000000
530	0,0016986	1,0026844	-0,0976931	-5,8763335	0,0000019	1,0000000
540	0,0018099	1,0030503	-0,2192673	-3,6721421	0,0000021	1,0000000
550	0,0017908	1,0027857	-0,3110230	-3,0652176	0,0000022	1,0000000
560	0,0019358	1,0028087	-0,0526863	-2,6335771	0,0000020	1,0000000
570	0,0021059	1,0025505	-0,0970088	-5,6552686	0,0000025	1,0000000
580	0,0023760	1,0020039	-0,1837571	-5,6838461	0,0000020	1,0000000
590	0,0024365	1,0022806	0,0245654	-3,7243650	0,0000022	1,0000000
600	0,0022843	1,0021778	0,0332441	-2,6780411	0,0000020	1,0000000
610	0,0023031	1,0023009	-0,0892926	-1,0376356	0,0000019	1,0000000
620	0,0025280	1,0018869	0,1562995	-5,4884417	0,0000026	1,0000000
630	0,0023886	1,0019637	0,1451032	-8,3745349	0,0000031	1,0000000
640	0,0024264	1,0020596	0,0391421	-11,0788055	0,0000027	1,0000000
650	0,0025774	1,0018321	-0,0663242	-17,5596953	0,0000025	1,0000000
660	0,0024133	1,0024042	-0,0458064	-16,3889183	0,0000030	1,0000000
670	0,0024040	1,0016116	0,0198471	-7,2981495	0,0000032	1,0000000
680	0,0026940	1,0007793	-0,0430743	-9,2112794	0,0000032	1,0000000
690	0,0025670	1,0020000	-0,0356700	-8,5679000	0,0000034	1,0000000
700	0,0018602	1,0024462	0,0236208	-5,5850002	0,0000023	1,0000000

Tab. 6.3 Regresní koeficienty SF600 proti SF500 Master

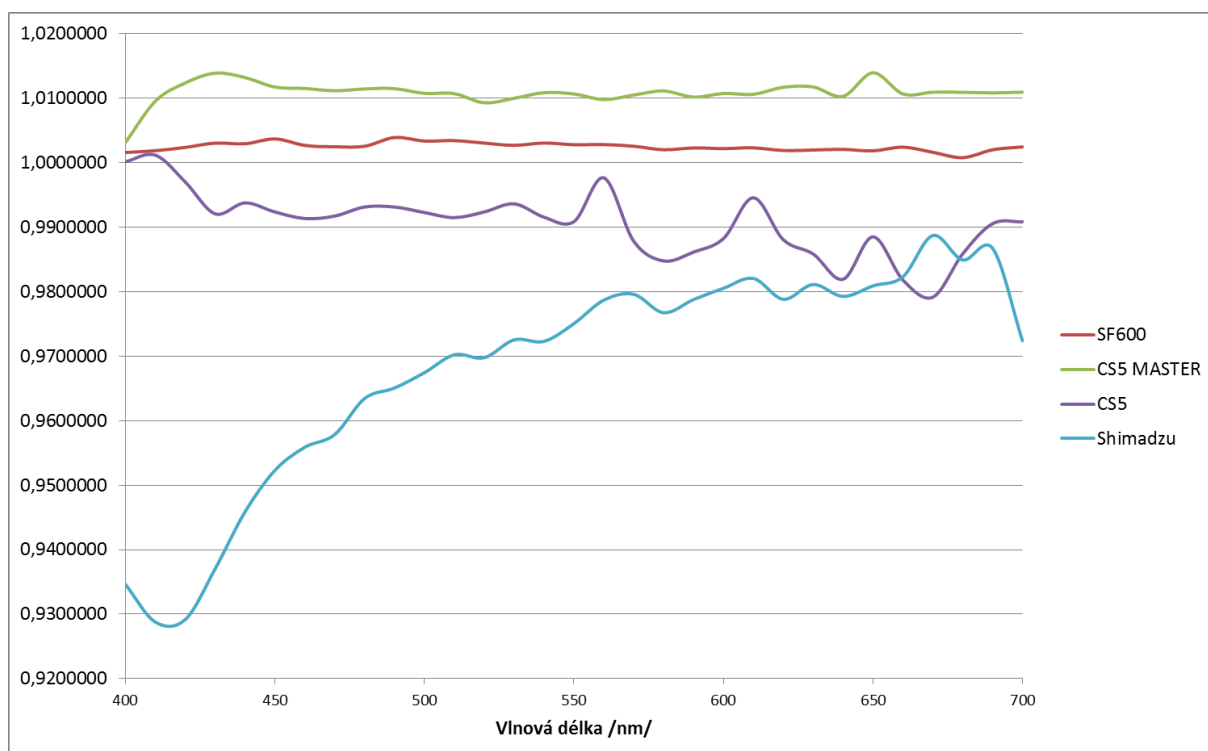
Regresní koeficienty vypočtené obecný model systematických chyb pro situaci CS5 Master vůči SF500 MASTER						
	Nulová škála	Fotometrická škála	Škála vlnové délky	Škála šířky měřeného pásma	Std chyba	Korelační koeficient
400	-0,000035083	1,003106941	-0,978440123	-9,167288046	0,000002718	1,00
410	0,000192928	1,009521794	-0,346325539	-15,386240015	0,000001245	1,00
420	0,000221359	1,012354711	-1,167094936	-20,648686292	0,001000000	1,00
430	0,000244136	1,013879408	-1,276546497	-24,338457341	0,000001146	1,00
440	0,000353516	1,013200938	-0,854311143	-20,945134929	0,000000923	1,00
450	0,000400300	1,011718791	-0,168552855	-17,669926067	0,000001243	1,00
460	0,000405114	1,011501469	0,012353203	-18,550126714	0,000001456	1,00
470	0,000388460	1,011146358	0,218033173	-21,278288687	0,000001384	1,00
480	0,000280512	1,011429928	0,398013850	-21,613743452	0,000002178	1,00
490	0,000199912	1,011472516	-0,732510323	-17,751009037	0,000002517	1,00
500	0,000304795	1,010743664	-0,839505036	-19,500097108	0,000001752	1,00
510	0,000427696	1,010696126	-0,657004282	-23,222062585	0,000000690	1,00
520	0,000596047	1,009278035	-0,985975606	-24,300632916	0,000002242	1,00
530	0,000739458	1,009980673	-0,597603338	-18,530732122	0,000008341	1,00
540	0,000508555	1,010847554	-0,723463722	-19,346327115	0,000006548	1,00
550	0,000452455	1,010650180	-0,965361611	-23,829076998	0,000003655	1,00
560	0,000673131	1,009784663	-0,604721314	-27,352017113	0,000002562	1,00
570	0,000418673	1,010492224	-0,044716396	-17,934913928	0,000002990	1,00
580	0,000374128	1,011121160	-0,136803771	-14,836174769	0,000001949	1,00
590	0,000293569	1,010172052	0,039644900	-19,748181964	0,000001724	1,00
600	0,000418940	1,010724104	-0,130778536	-29,299519904	0,000001445	1,00
610	0,000603904	1,010606127	-0,208354892	-42,556927222	0,000001503	1,00
620	0,000390019	1,011692137	0,063534202	-31,035953401	0,000001734	1,00
630	0,000332850	1,011733238	0,571660626	-30,720840862	0,000001737	1,00
640	0,000347316	1,010287377	0,321840667	-37,786883386	0,000001902	1,00
650	0,000603909	1,013930134	0,527465619	-69,198042078	0,000001551	1,00
660	0,001118983	1,010658636	-0,159367412	-89,441364107	0,000006946	1,00
670	0,000269360	1,010920572	0,976899847	-54,686483474	0,000008436	1,00
680	-0,000134628	1,010907496	2,386950749	-53,030277199	0,000009619	1,00
690	-0,000608506	1,010811007	1,272484373	-60,658776019	0,000020318	1,00
700	0,000367244	1,010928258	-0,260794515	-24,002597938	0,000002342	1,00

Tab. 6.4 Regresní koeficienty CS5 Master proti SF500 Master

Grafy 6.3 – 6.6 reprezentují čtyři typy chyb. Graf 6.3 ukazuje rozdíly v nulové úrovni. Nejvíce se liší přístroj Schimadzu. Důvodem je odlišný druh kalibrace, v porovnání s ostatními přístroji. Schimadzu neprovádí kalibraci na technickou nulu, ale na nulu teoretickou. Kalibrace se provádí zastíněním měřicího paprsku. Tento typ kalibrace nebere ohledy na vliv rozptylu světla v měřicí kouli, čímž vzniká neadekvátní šum a posun nulové úrovně způsobující metrologickou chybu. Aby se přístroje dokonale shodly, musí být správná kalibrace. Při kalibraci musí být nastavena 0 a 100% remise. Z tabulky Tab. 6.4 je rovněž zřejmé, že vzájemné nastavení přístrojů Master vůči sobě je u výrobce upraveno tak, aby bylo dosaženo korelačního koeficientu 1.

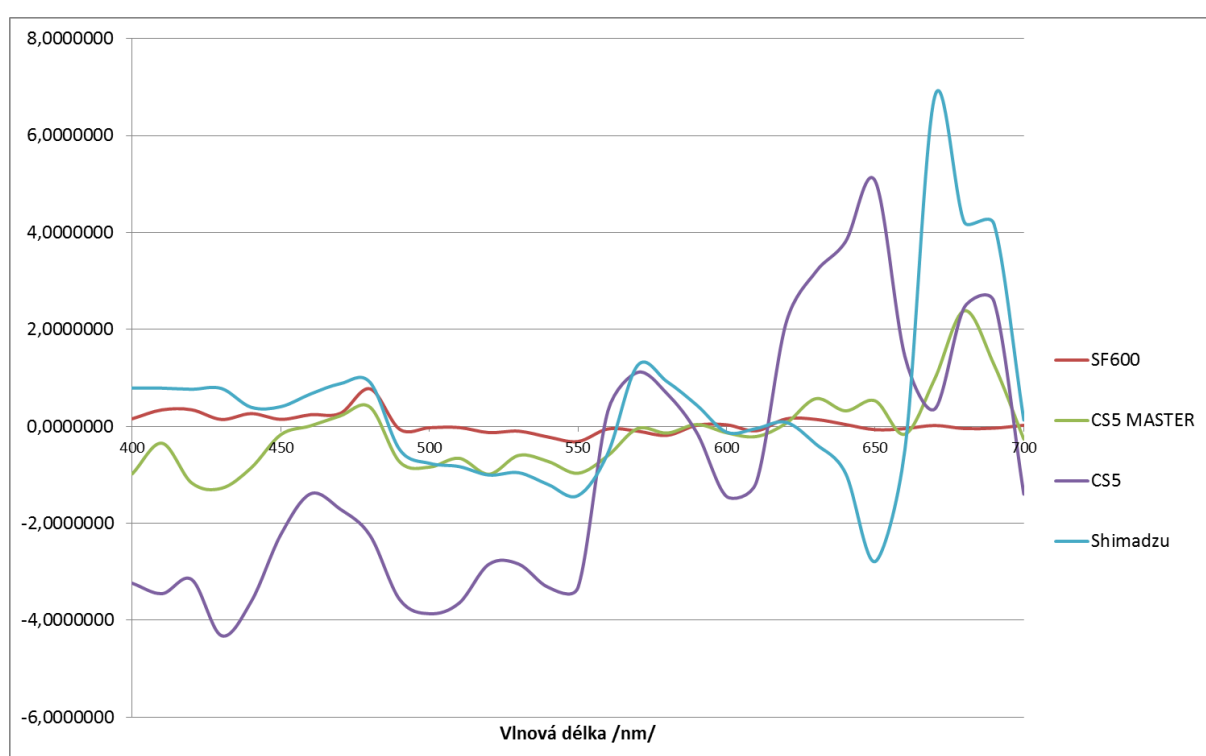


Graf 6.3 Rozdíly v nulové úrovni



Graf 6.4 Diference ve fotometrické škále

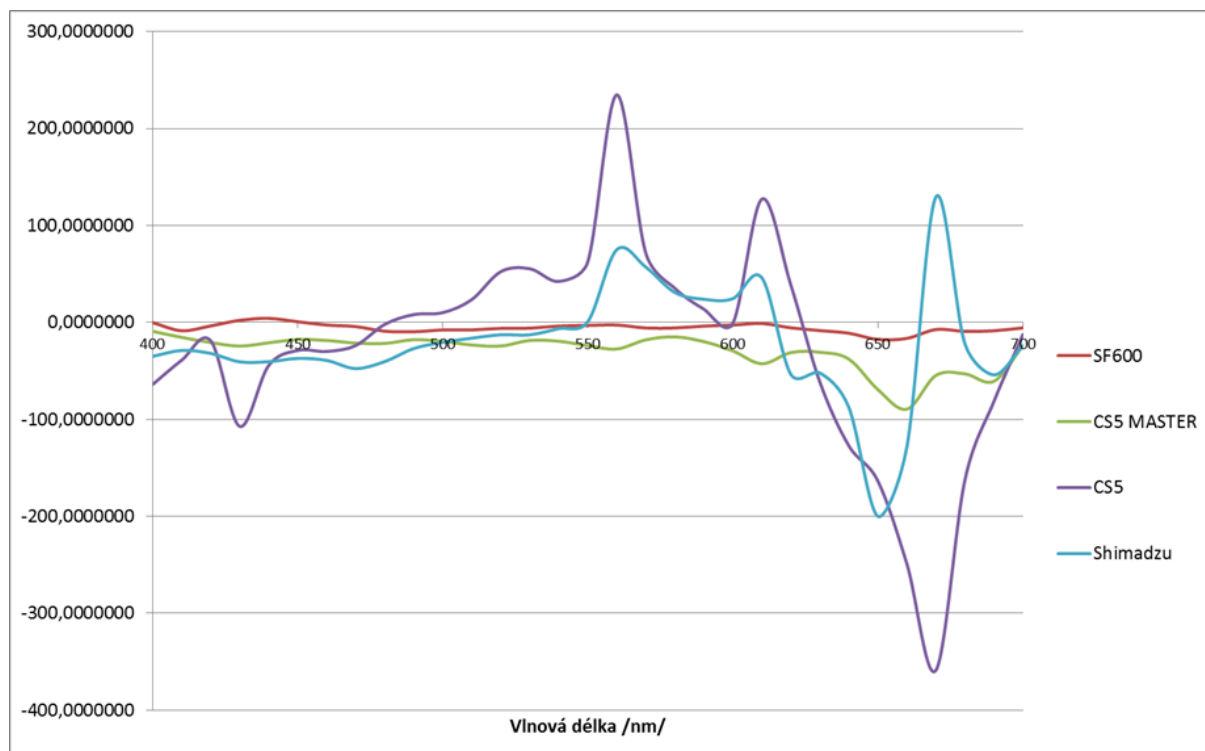
Největší rozdíly ve fotometrické škále vykazuje přístroj Schimadzu, jak ilustruje graf 6.4. Z tohoto grafu lze usoudit, že problém byl v nedostatečné kvalitě síranu barnatého, což ukázalo právě toto měření. BaSO_4 je velmi citlivý na mechanické poškození, proto se také v průmyslu přestává využívat ke kalibraci. Další graf (Graf 6.5) poukazuje na difference na vlnové délce. Zde, se nejvíce odlišuje přístroj CS5 a to v celé vlnové délce. Důvodem je tzv. změna pološířky pásma. Přístroj CS5 využívá sadu skleněných, interferenčních filtrů. Časem podléhají filtry jistému opotřebení, které má za následek „rozjždění“ filtrů. Při vymezení monochromatického světla za použití interferenčních filtrů očekáváme co nejužší pás světla, při „rozjždění“ filtrů se tento pás rozšiřuje.



Graf 6.5 Diference na vlnové délce

K diferencím v celém měřeném pásmu dochází vlivem rozdílných monochromátorů. Z grafu 6.6 lze vyčíst odchylka přístrojů CS5 a Shimadzu. Jak bylo zmiňováno v předchozím odstavci, přístroj CS5 využívá sady interferenčních, lepených filtrů. Filtr propouští jen úzké pásmo vlnových délek (monochromatické světlo). Filtr je založen na interferenci záření procházejícího několika vrstvami s rozdílným indexem lomu – dochází zde k nelineárnímu rozkladu světla. Díky tomuto jevu můžeme v grafu 6.6 pozorovat systematickou chybu měření. Přístroje Shimadzu jsou zařazeny tři monochromátory – difrakční mřížka. Jelikož má Shimadzu velké rozpětí měřitelného spektra, zařazují se monochromátory podle toho, které

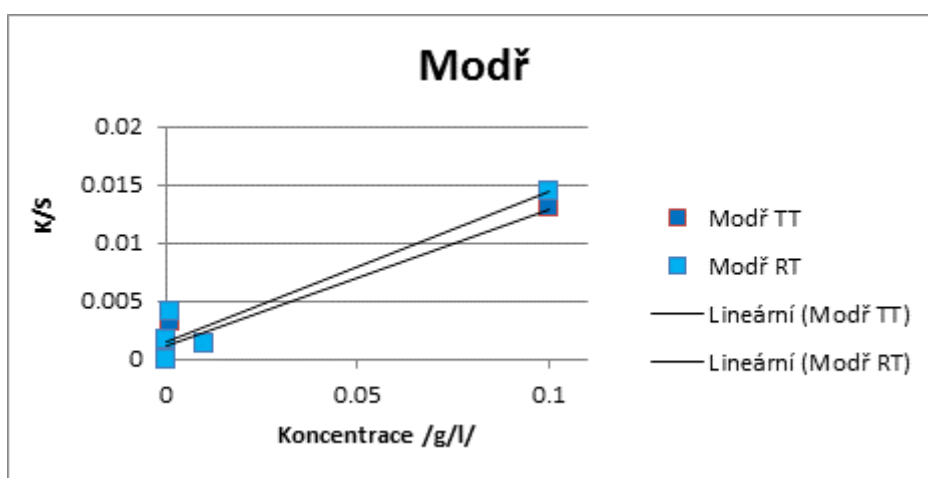
rozpětí vlnových délek je právě měřeno. Z grafu lze vyčíst, že k největší odchylce dochází v pásmu od 640 nm do 670 nm, kdy dochází k výměně difrakční mřížky 1, za difrakční mřížku 2.



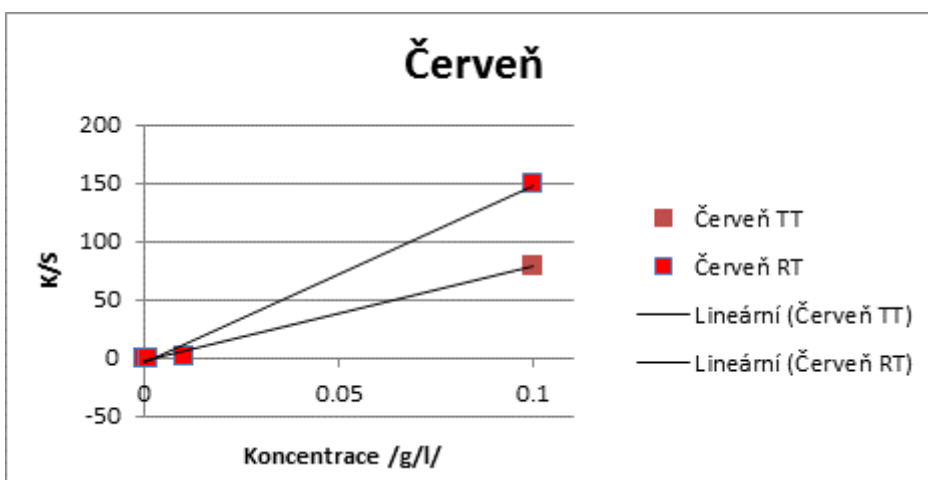
Graf 6.6 Rozdíly v měřeném pásmu

7. Výpočet odhadu koncentrace

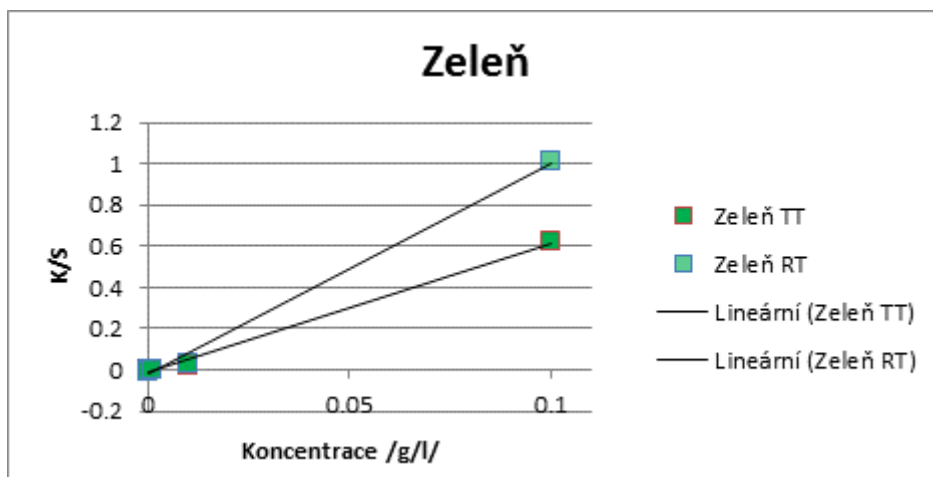
Pro výpočet byla použita Kubelka-Munkova funkce (kapitola 3.3), z důvodu měření mikroskopické disperze. Lambert-Beerův zákon by byl použit na pravý – čistý roztok bez disperze. Byla zde porovnána totální a regulární transmise u všech barevných vzorků. Koncentrace byla vypočtena z vlnové délky, která odpovídá absorpčnímu maximu jednotlivých barviv a to ve vlnové délce 500 nm. Následující grafy (graf 7.1, 7.2, 7.3 a 7.4) ilustrují závislost koncentrace na K/S.



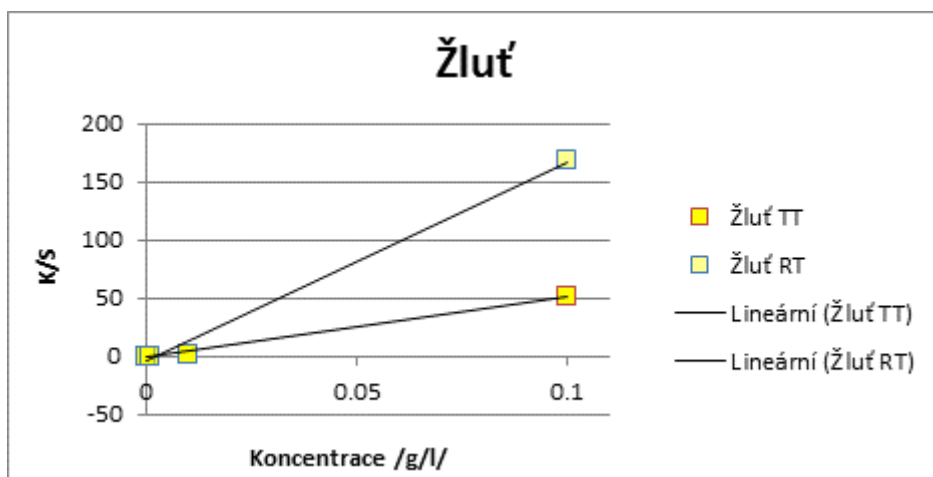
Graf 7.1 Závislost K/S na koncentraci



Graf 7.2 Závislost K/S na koncentraci



Graf 7.3 Závislost K/S na koncentraci



Graf 7.4 Závislost K/S na koncentraci

Na první pohled se odlišuje modré kypové barvivo. Regulární i totální transmise se od sebe příliš neliší. Tento výsledek lze vysvětlit Rayleighovým rozptylovým kritériem, které říká, že nejvyšších hodnot rozptylu je dosahováno u části menších než $1/20$ vlnové délky, resp. pokud jsou částice 100 násobně větší než vlnová délka světla, tak je rozptyl v podstatě zanedbatelný. To je případ testovaného kypového barviva, kdy velikost částic byla 50 mikrometrů.

8. Spektrální a kolorimetrické studie

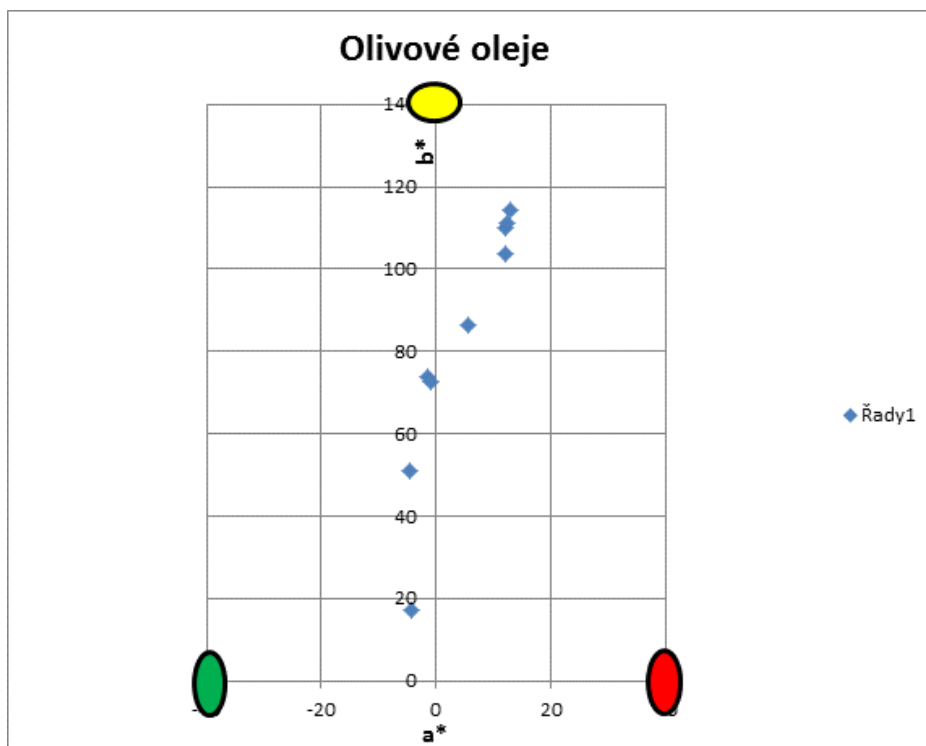
8.1 Studie olivových olejů

Pro testování bylo vybráno devět olivových olejů, které byly nakoupeny v Libereckém supermarketu. Čtyři oleje byly nazvány jako extra panenské olivové oleje, zbylých pět olivových olejů bylo chemicky upravovaných. Testované olivové oleje prošly spektrofotometrickou a kolorimetrickou analýzou, jejímž účelem bylo odhadnout, zda spadají do kategorie deklarované výrobcem.

Byly použity následující značky olejů:

- Borges – Extra mild
- Bertolli
- Speroni
- Euro shopper
- Pomace – Globus
- Extra virgin Globus
- Extra virgin Albert
- Extra virgin Borgers BIO
- Extra virgin Kreolis

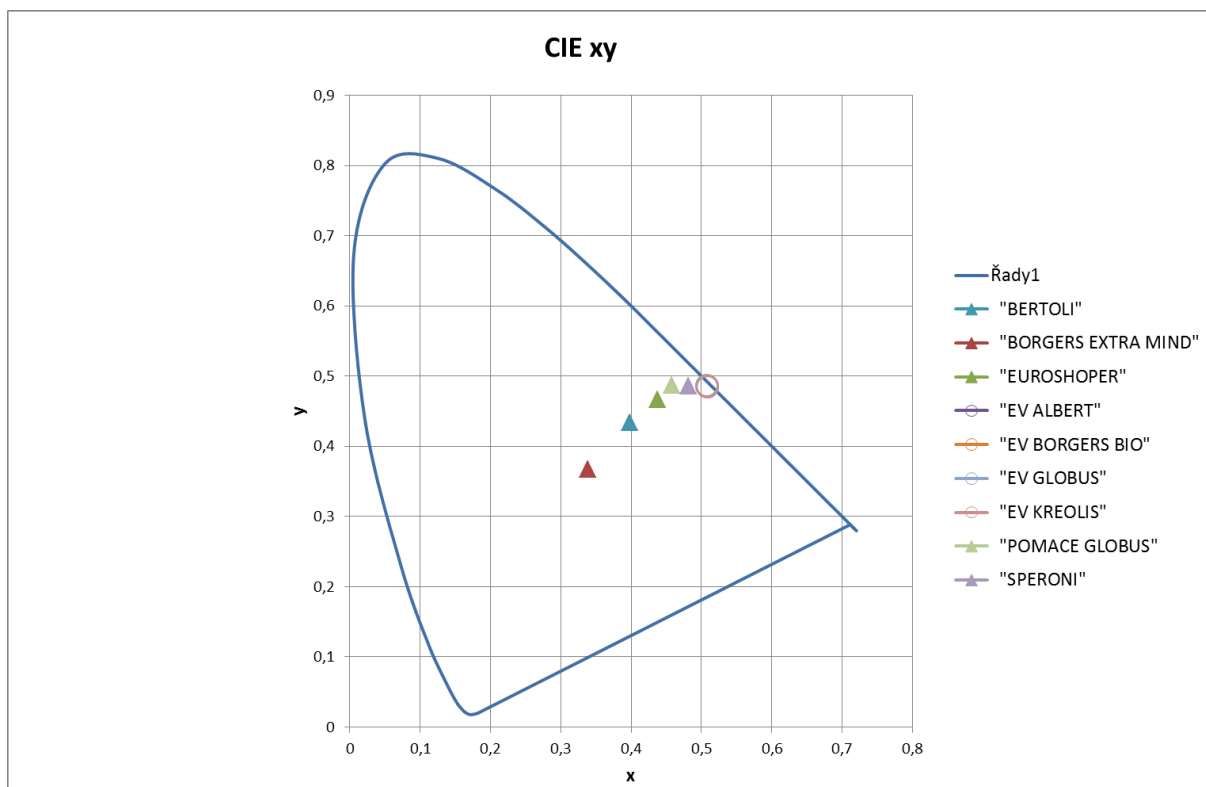
Olivové oleje byly měřeny na přístroji SF600. V grafu 8.1 jsou znázorněny (v systému CIE $L^*a^*b^*$) jednotlivé olivové oleje. Oleje představují jednotlivé body v grafu. Z grafu lze odhadnout, ke které barvě směřují olivové oleje. Některé z olivových olejů měly nazelenalou barvu, ale většina z nich se přibližovala ke žluté barvě. Oleje, které na ose a^* směřují do záporných hodnot, jsou oleje rafinované, z pokrutin, tedy oleje horších kvalit. Čtyři oleje (body), které mají nejvyšší hodnotu na ose b^* (jsou nejbližší ke žlutému odstínu), jsou extra virgin olivové oleje.



Graf 8.1 Zabarvení olivových olejů podle CIE L*a*b*

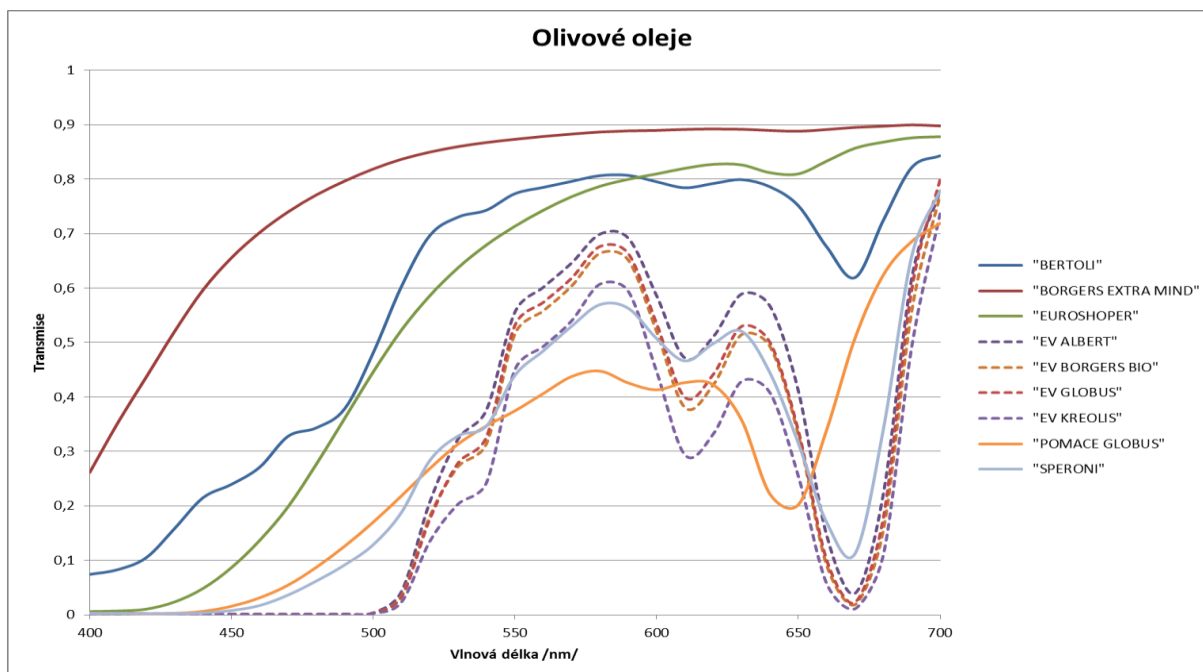
V grafu 8.2 můžeme vidět, jak se jednotlivé olivové oleje přibližují ke žluté barvě. Tento graf pracuje se stejnými hodnotami, jako graf 8.1, jen jsou data interpretována do trojúhelníku CIE xy. Oleje, které leží na hraně trojúhelníku, jsou extra virgin olivové oleje. Olej ležící v grafu uprostřed, pochází ze směsi extra panenského olivového oleje a rafinovaného olivového oleje. Má tedy mnohem jemnější a světlejší barvu, než oleje krajní (extra panenské).

Kvalita olejových olejů se běžně popisuje pomocí UV spektrofotometrie (viz. kap. 3.5.2 Kvalita olejových olejů). Práce je zaměřena na měření viditelné oblasti světla, proto dále v experimentální části není popsána.



Graf 8.2 Olivové oleje v CIE xy

Graf 8.3 ilustruje transmisní spektra jednotlivých olivových olejů. Olivové oleje *Extra virgin* jsou v grafu před názvem označovány zkratkou *EV* a jsou zobrazeny čárkovanou čarou. Na první pohled je vidět, jak se EV oleje odlišují od méně kvalitních olivových olejů. Čtyři EV oleje kopírují téměř stejnou křivku, jen v grafu dochází k posunu v ose y. V oblasti viditelného spektra mají extra panenské olivové oleje patrnou charakteristickou křivku transmise s lokálními minimy (670 nm), maximy, což napovídá, že v těchto olejích je látka charakteristická tímto rozložením spektra. Je zřejmé, že v oblasti VIS je možné najít vlastnosti, které charakterizuje extra panenský olivový olej. Podobně, jak je tomu v oblasti UV (viz. kapitola 3.5.2).



Graf 8.3 Transmisní spektrum olivových olejů

Je obvyklé, že se při výběru kvalitních, panenských olivových olejů řídíme primárně podle ceny. Je pochopitelné, že rafinované oleje zdaleka nestojí tolik, co panenské olivové oleje. Test ukázal, že se ceny kvalitou vždy neřídí. Například směs extra panenského olivového oleje a rafinovaného olivového oleje stojí 236 Kč/ litr a extra panenský olivový olej je možné pořídit i za 145 Kč/ litr. Testované olivové oleje odpovídají kategorii, kterou mají uvedenou na etiketě.

Závěr

Vyhodnocování metrologické shody tří testovaných přístrojů probíhalo metodou Rich, která je založena na metodě spektrálních rozdílů mezi dvěma stupni odrazivosti. Tato metoda bere v potaz chyby měření. Ze spektrálního průběhu lze soudit, že se přístroje s polychromatickým osvitom (CS5, SF600) shodují, ale přístroj Schimadzu (monochromatický osvit) se značně liší. Nejlépe se s referenčním přístrojem shoduje SF600. Důvodů, proč se přístroj Schimadzu neshoduje, je více. Jedním z důvodů odchylky je jiný druh kalibrace, druhým důvodem je mechanické poškození a tím i nevyhovující kvalita síranu barnatého, který se doposud používá ke kalibraci. Posledním důvodem neshody s ostatními přístroji je použitá difrakční mřížka, která se vyměňuje na vyšších vlnových délkách.

Výsledky měření ukazují, že u hrubozrnnější disperze (kypová modř) je rozdíl mezi TT a RT nezávislý na koncentraci. U ostatních barviv je závislost rozdílu RT a TT na koncentraci významná. Tento jev vysvětluje teorie Rayleighova rozptylu. Podle Rayleighova rozptylového kritéria je rozptyl zanedbatelný v případě, že jsou částice 100 násobně větší, než je vlnová délka světla. V tomto případě to platí na modré, kypové barvivo.

U modrého barviva je hodnota K/S nízká, oproti ostatním měřeným barvivům. Červeně a žlutě má velmi vysoké hodnoty K/S funkce. Zeleň má naměřené hodnoty nižší. Modré barvivo s většími částicemi vykazuje stejné výsledky při měření metodou TT i RT. Při měření ostatních disperzních barviv je rozdíl znatelný.

Olivové oleje můžeme též nazývat turbidními roztoky. Kvalitní olivové oleje jsou nefiltrované. Jsou tudíž zakalené a dochází u nich k sedimentaci. Transmisní spektrum EV olivových olejů se posouvá po ose Y, což naznačuje, že je odstín olivového oleje čistší – propouští více světla. Stejným způsobem jsou vyhodnocovány spektrální charakteristiky disp. a kypových barviv. Metoda komplementární kolorimetrie se tedy dá použít na měření turbidních soustav jak v textilním průmyslu, tak i v potravinářském. Využívat se tedy může při měření olivových olejů, džusů, vína apod. Při měření těchto soustav je dobré zvolit metodu totální transmise. Při použití regulární transmise je záření rozptýleno v kouli, až potom prochází vzorkem. V turbidních soustavách navíc dochází k rozptylu záření na částicích a tudíž je RT považována za méně přesnou, v oblasti disperzních soustav.

Naměřené charakteristiky olivových olejů ukazují, že extra panenské olivové oleje mají charakteristické transmisní spektrum, které by bylo možné použít pro zjišťování

kategorizace olejů. Charakteristiky mají lokální maxima a minima, ze kterých by se dalo usuzovat, zda jsou oleje extra panenské nebo ne.

Výsledky z celého měření je možno aplikovat pro korekci barvicích lázní během kontinuálních barvicích postupů – online kontrola barvicích lázní selhává u semi-disperzních soustav.

Návrh dalšího postupu

V první řadě doporučuji prověřit vnímání typu použitého barviva na vybarvenost s ohledem na zjištění vlivu velikosti částic barviva. Na základě těchto výsledků najít nejvhodnější způsob měření pro barvení, který by odpovídal subjektivnímu vjemu vnímaného průměrným člověkem. Při odhadu koncentrace doporučuji použít metodu TT z důvodu vyšší citlivosti. Je předpoklad lepší shody se subjektivním vnímáním po barvení.

Olivové oleje mají charakteristické transmisní spektrum, podle kterého by se dalo posuzovat kvalitu extra panenských olivových olejů. Platnost tohoto předpokladu doporučuji prověřit další prací a měřením, které by potvrdilo vhodnost měření spektrálních charakteristik ve viditelném spektru pro posuzování kvality. Bylo by třeba zjistit, které látky způsobují charakteristické spektrum a zda jsou typické pro kvalitu olivových olejů.

Použitá literatura:

- /1/ M. Vik: Základy měření barevnosti I. díl, TUL, Liberec 1995
- /2/ M. Malát: Kolorimetrie, Československá akademie věd, Praha 1956
- /3/ J. Kryštůfek, D. Machaňová, J. Odvárka, M. Prášil, J. Wiener: Zušlechťování textilií, skriptum TU, Liberec 2002
- /4/ I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, Spektrometrické analytické metody I., Karolinum, Praha 1997
- /5/ J. Bartůňková, M. Paulík a kol.: Vyšetřovací metody v imunologii, Grada, Praha 2005
- /6/ M. Malát: Absorpční anorganická fotometrie, Československá akademie věd, Praha 1973
- /7/ R. Hunter, R. W. Harold: The Measurement of Appearance 2nd Edition, Wiley, New York 1987
- /8/ G. Charlot: Colorimetric Determinations of Elements, Elsevier, Amsterdam 1964
- /9/ Jídlo jako jed, jídlo jako lék, Readers Digest Výběr s.r.o., Praha 1998
- /10/ R. Koplík: Analýza potravin v kontrolní praxi
- /11/ Bezpečnost potravin. [online]. [cit. 2011-04-05]. Dostupný z WWW: URL:<<http://www.bezpecnostpotravin.cz/>>.
- /12/ M. Viková: Kolorimetrie funkčních barviv, TUL, Liberec 2009
- /13/ J. Kryštůfek, J. Wiener: Barvení textilií 1, TUL, Liberec 2008
- /14/ M. Viková: Textilní fyzika – Záření II
- /15/ J. Klikorka, B. Hájek, J. Votínský: Obecná a anorganická chemie, SNTL/Alfa, Praha 1985
- /16/ E. Roland Jr., Derby: Color technology in the textile industry, AATCC, Research Triangle Park, N.C., 1983
- /17/ D. Thomas, J. Rossing and Christopher, Chiaverina, Light Science: Physics and the Visual Arts , Springer, New York, 1999
- /18/ D. Milde: Základní části spektrálních přístrojů, 2004-2008
- /19/ The world's true measure of color. [online]. [cit. 2011-04-12]. Dostupný z WWW: URL:<<http://www.hunterlab.com/>>.
- /20/ Textile science research centre. [online]. [cit. 2011-4-11]. Dostupný z WWW: URL:<[http:// www.ts-rc.eu/](http://www.ts-rc.eu/)>.

- /21/ J. Pavelka a kol.: Využití atomové absorpční spektrometrie v potravinářské a zemědělské praxi, Středisko technických informací potravinářského průmyslu, Praha 1990
- /22/ Mignani, A. G.; Ciaccheri, L.; Thienpont, H.; Ottevaere, H.; Attilio, C.; Cimoto, A.: Optical Sensing Technology and Applications. Edited by Baldini, Francesco; Homola, Jiri; Lieberman, Robert A.; Miler, Miroslav. Proceedings of the SPIE, Volume 6585, pp. 65852C, 2007
- /23/ R. Maňák.: Rayleighův a Mieův rozptyl. [online]. [cit. 2012-04-11]. Dostupný z WWW: URL:< <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>>.
- /24/ Frohn, B.: Olivový olej a přírodní léčba: Prevence proti infarktu. Olomouc, Fontána, 2002. 168 s. ISBN 80-7336-016-0.
- /25/ Rich, D. C.: Graphic technology — Improving the inter-instrument agreement of spectrophotometers, NPES, Virginia 2004
- /26/ Smedley, S. M.: Colour determination of beer using tristimulus values, Volume 98, pp. 497-504, 1992
- /27/ Huchings, J.: Expectations, food colorimetry and digital analysis, VI Congreso Nacional de Color, 11-13, Sevilla, Spain, September 2002